ORSAY
N° d'Ordre
1536

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Serge LEFRANT

Sujet de la Thèse :

Contribution à l'étude des centres colorés dans $SrCl_2$

SOUTENUE LE 16 SEPTEMBRE 1975, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. J.P. CHAPELLE — PRÉSIDENT

M. BILLARDON
J.L. COJAN
Y. FARGE
A.M. STONEHAM
L. TAUREL
} EXAMINATEURS

ORSAY

N° d'Ordre

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Serge LEFRANT

Sujet de la Thèse :

Contribution à l'étude des centres colorés dans $SrCl_2$

SOUTENUE LE 16 SEPTEMBRE 1975, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM.	J.P. CHAPELLE	PRÉSIDENT
	M. BILLARDON	EXAMINATEURS
	J.L. COJAN	
	Y. FARGE	
	A.M. STONEHAM	
	L. TAUREL	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique Cristalline. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Mr. Le Professeur CHAPELLE qui m'a accueilli dans son laboratoire et sans cesse guidé dans mon travail.

Je tiens à adresser de sincères remerciements à Madame le Professeur TAUREL qui, avec un intérêt constant, a particulièrement suivi mes travaux et m'a fait bénéficier de ses nombreux conseils.

Les expériences de dichroïsme ont été effectuées au Laboratoire d'Optique Physique de L'E.S.P.C.I. dirigé par Mr. Le Professeur BADOZ que je remercie vivement. J'ai particulièrement apprécié dans cette période la collaboration étroite avec M. BILLARDON et J. DURAN qui m'ont initié à cette technique et aidé de leurs suggestions.

Le dernier chapitre de cette thèse est en grande partie le résultat d'un stage fructueux passé à l'A.E.R.E. à Harwell, "Theoretical Physics Division" que dirige Mr. Le Professeur LIDIARD. Je suis très reconnaissant au Dr. A.M. STONEHAM d'avoir bien voulu suivre la partie théorique de ce travail et je remercie le Dr. A.H. HARKER de l'aide qu'il m'a apportée.

Je voudrais également remercier tous les membres de mon jury et parmi ceux qui ne sont déjà cités, Mr. Le Professeur COJAN et Y. FARGE.

Il me faut ajouter à cette liste de remerciements l'ensemble des chercheurs, ingénieurs et techniciens qui constituent l'infrastructure du laboratoire ainsi que les différentes personnes qui ont contribué à la réalisation matérielle de ce mémoire.

Enfin, je voudrais souligner l'aide précieuse que m'a apportée ma femme tout au long de cette thèse.

-:-:-:-:-:-

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION..... 1

CHAPITRE I : DONNEES RELATIVES A $SrCl_2$ - ELABORATION DE MONOCRISTAUX - CONDITIONS DE TRAVAIL

A. Données relatives à $SrCl_2$

1. Structure de $SrCl_2$..... 3

2. Nature des défauts ponctuels dans $SrCl_2$ 5

B. Elaboration de monocristaux 5

C. Conditions de travail 8

CHAPITRE II : CONDITIONS DE COLORATION DE $SrCl_2$

A. Coloration électrolytique..... 9

B. Coloration additive..... 10

C. Action des rayonnements

1. Conditions expérimentales..... 12

2. Etude de l'irradiation d'un cristal pur..... 13

3. Etude de l'irradiation d'un cristal dopé..... 15

CHAPITRE III : NATURE DES CENTRES OBTENUS PAR RADIOLYSE DE $SrCl_2$ DOPE AVEC UN CATION ALCALIN

A. Spectre d'absorption optique après irradiation aux rayons-X à T = 5 K..... 16

B. Evolution du spectre d'absorption optique en fonction de la température..... 19

C. Spectre d'absorption optique après irradiation à une température supérieure à 78 K 22

D. Spectre R.P.E. des centres obtenus par radiolyse à 78 K

1. Conditions expérimentales..... 23
2. Description des spectres..... 24
3. Rappel concernant le spectre R.P.E. des centres V_k.. 25
4. Retour sur les spectres expérimentaux..... 29
5. Comparaison aux résultats antérieurs..... 30
6. Structure superhyperfine..... 31
7. Corrélation avec l'absorption optique..... 33
8. Raie "S"..... 34

E. Spectre R.P.E. des centres obtenus par radiolyse à 220 K

1. Analyse du spectre..... 35
2. Corrélation avec le spectre d'absorption optique 38

F. Nature des centres qui apparaissent par radiolyse de $SrCl_2 : M^+$ 38

CHAPITRE IV : ETUDE DES CENTRES U ET U_2 DANS LES CRISTAUX DE $SrCl_2$ DOPES AVEC DE L'HYDROGENE

A. Introduction..... 40
B. Méthode de dopage..... 40
C. Mise en évidence des centres U par spectroscopie infrarouge

1. Etude du mode localisé..... 41
2. Evolution du spectre infrarouge par chauffage 42

D. Etude des centres U par absorption optique

1. Corrélation avec le spectre infrarouge..... 42
2. Etude de la bande ultraviolette des centres U..... 43

E. Etude de $SrCl_2 : H^-$ irradié aux rayons X à 78 K

1. Spectre d'absorption optique..... 47
2. Etude du spectre R.P.E..... 48
3. Etude R.P.E. après chauffage à 240 K d'un échantillon irradié à 78 K..... 52

F. Résumé des résultats..... 54

G. Remarques

1. Conditions d'observation..... 55
2. Raie "S"..... 55

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548117_0002

CHAPITRE V : ETUDE OPTIQUE DES CENTRES F* PERTURBES

A. Introduction..... 56

B. Etude expérimentale du blanchiment des centres F*

1. Choix de l'échantillon et de la température de blanchiment..... 57
2. Résultats expérimentaux..... 59

C. Interprétation des résultats expérimentaux

1. Hypothèse sur la symétrie du centre F* 61
2. Cas a - Etude du blanchiment dans les bandes B_1 ou B_2 64
3. Cas b - Etude du blanchiment de la bande B_1..... 64
4. Cas b - Etude du blanchiment de la bande B_2..... 66

D. Caractéristiques des bandes d'absorption des centres F* .. 67

E. Association des centres F 68

CHAPITRE VI : ETUDE DE LA BANDE D'ABSORPTION DU CENTRE F

A. Méthodes expérimentales et appareillage utilisés..... 70

B. Propriétés générales de la bande F 71

C. Modèle du diagramme des configurations

1. Rappel du modèle..... 72
2. Etude expérimentale de la bande F 73

D. La méthode de Henry, Schnatterly et Slichter

1. Le modèle..... 77
2. Définition des moments 78
3. Extraction des paramètres à partir du calcul des moments..... 79
4. Etude de la bande d'absorption par la méthode de Henry, Schnatterly et Slichter 81
5. Résultats expérimentaux du dichroïsme circulaire magnétique et du dichroïsme linéaire sous contrainte. 82
6. Corrections éventuelles..... 86
7. Discussion des résultats..... 86

E. Effet Stark

1. Rappel de la théorie 88
2. Résultat expérimental 90

CHAPITRE VII : FONCTIONS D'ONDE DES CENTRES F - ESSAI D'INTERPRETATION DES PROPRIETES PHYSIQUES

A. Introduction..... 91

B. Rappels théoriques

1. Approximations utilisées..... 91
2. La méthode du réseau rigide ponctuel..... 93
3. Méthode des pseudopotentiels : effet de la dimension des ions..... 95
4. Orthogonalisation 97

C. Etude du centre F pur

1. L'énergie de la bande F..... 98
2. Calcul de la constante hyperfine isotrope 103
3. Calcul du facteur g_{orb} 106
4. Effet Stark 109

D. Le centre F^* perturbé..... 110

CONCLUSION 116

Tableau récapitulatif des bandes d'absorption optique et des raies de R.P.E. observées..... 120

Annexe 1 : Régle de Urbach..... 121

Annexe 2 : Blanchiment des centres F^* perturbés..... 122

Annexe 3 : Effet Stark : calcul du coefficient K..... 128

Annexe 4 : Calcul des niveaux d'énergie du centre F..... 130

Annexe 5 : Fonctions d'onde utilisées dans le calcul des niveaux d'énergie des centres F..... 134

Références 139

Liste des publications..... 144

INTRODUCTION

L'étude des centres colorés a pendant longtemps uniquement porté sur ceux qui apparaissent dans les halogénures alcalins. Ces dernières années, le domaine de travail a été étendu et des travaux importants ont été effectués, en particulier par Hayes et ses collaborateurs, sur les fluorures alcalino-terreux.

Le choix de cette famille de corps s'explique pour plusieurs raisons :

Les fluorures ne sont pas hygroscopiques, ils sont donc de manipulation facile. Leurs applications en optique (transparence dans l'ultraviolet, matrice dans laquelle des terres rares peuvent être dissoutes) ont conduit les chimistes à mettre au point des méthodes de synthèse de monocristaux que l'on trouve dans le commerce. Par ailleurs, le fluor possède un spin nucléaire $I = \frac{1}{2}$, ce qui rend l'interprétation des spectres R.P.E. particulièrement simple.

Les fluorures alcalino-terreux présentent, cependant, l'inconvénient d'être difficilement purifiables. On ne peut opérer leur synthèse que dans des creusets de graphite - souvent impurs - ou dans des creusets de platine très coûteux , et par conséquent, de faible volume. Ceci limite les possibilités de purification et très souvent les fluorures contiennent des traces d'impuretés qui risquent de fausser les hypothèses que l'on peut faire sur la nature des centres colorés auxquels ils donnent naissance.

Il nous a semblé que l'étude d'un autre halogénure alcalino-terreux possèdant, comme la plupart des fluorures, la structure fluorine, pouvait présenter de l'intérêt et permettre de vérifier ou de modifier les résultats déjà obtenus dans le cas des fluorures. C'est la raison qui nous a conduits à essayer de réaliser du chlorure de strontium aussi pur que possible - ou contenant des impuretés de nature bien déterminée - et à étudier les propriétés des centres colorés qui apparaissent dans le cristal.

Ces études ont fait l'objet d'un travail d'équipe au Laboratoire de Physique Cristalline. C'est pourquoi je me bornerai, après avoir décrit l'ensemble des phénomènes que l'on observe au cours de diverses techniques de coloration, à approfondir un domaine particulier, celui des centres à électrons.

CHAPITRE I

DONNEES RELATIVES A $Sr Cl_2$
ELABORATION DE MONOCRISTAUX
CONDITIONS DE TRAVAIL

A - Données relatives à $Sr Cl_2$

1. Structure de $Sr Cl_2$

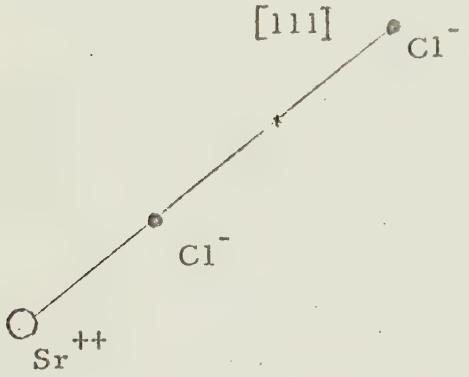


Figure 1.

Base du cristal

Le groupe d'espace de $Sr Cl_2$ anhydre est F m3m (ou 0_h^5) ; il dérive du groupe ponctuel m3m (ou 0_h). La structure de $Sr Cl_2$ est de type fluorine.

La base du cristal est constituée par un ion Sr^{++} et deux ions Cl^-. Chacun de ces ions décrit un réseau cubique face centrée de paramètre $a = 6,971$ Å (1).

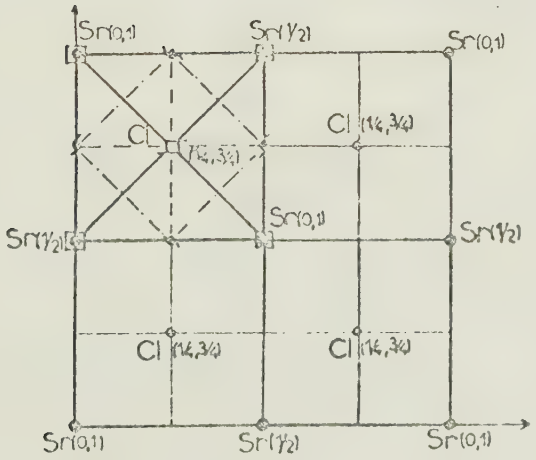


Figure 2.

Projection de la maille élémentaire sur le plan (001).

• Sr^{++} o Cl^-

La figure 2 représente la projection de la maille élémentaire ayant pour origine un ion Sr^{++} sur un plan (001). On constate sur cette figure que les symétries propres des ions Sr^{++} et Cl^- sont respectivement 0_h et T_d.

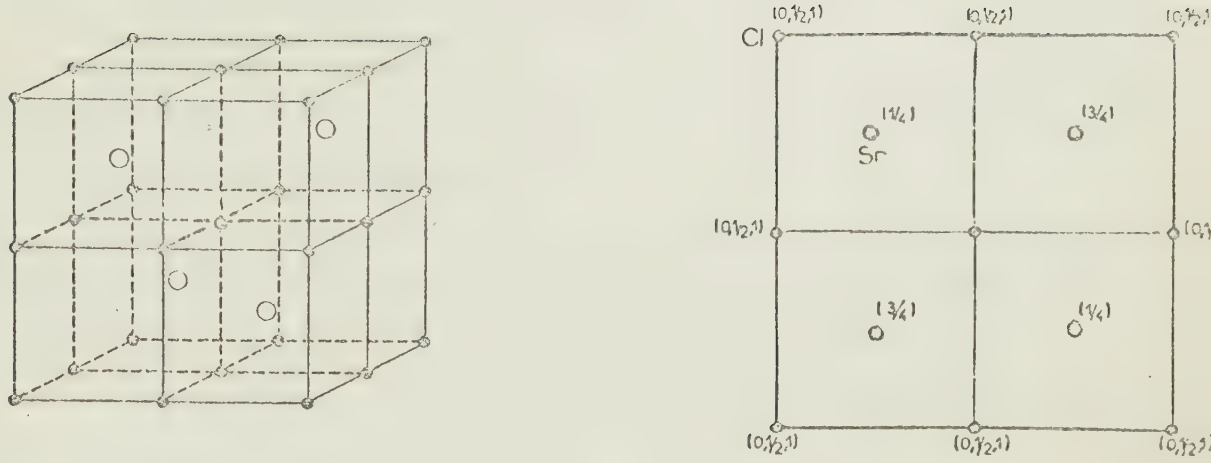


Figure 3.

a) maille de $Sr\,Cl_2$ ayant pour origine un ion Cl^-

b) Projection de la maille sur un plan (001)

Une maille équivalente, ayant comme origine un ion Cl^- est représentée Fig. 3. Elle montre que le cristal est constitué par un empilement tridimensionnel de cubes d'arêtes a/2 portant sur chacun de leur sommet un ion Cl^-. Certains de ces cubes contiennent un ion Sr^{++} en leur centre. Ils sont disposés de manière à ce que, lorsqu'on envisage deux cubes contigus, un seul contienne un ion Sr^{++}.

Les plans (111) constituent des plans de clivage. Ceci permet d'orienter les plaques ou barreaux cristallins de façon précise.

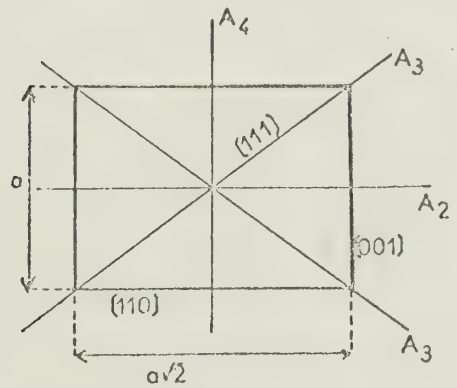


Figure 4.

Répartition des éléments de symétrie dans un plan (110)

En particulier, l'intersection de deux plans (111) permet de déterminer la direction [110] . Lorsqu'on taille un barreau parallèlement à cette direction, le plan qui lui est perpendiculaire contient un axe ternaire, un axe inverse d'ordre 4 et un axe binaire. Cette coupe est intéressante en R. P. E. où le champ magnétique statique est perpendiculaire à l'axe du barreau. Par rotation de ce barreau, on peut faire coïncider la

direction du champ magnétique statique avec l'un des axes précédents.

2. Nature des défauts ponctuels dans $Sr\,Cl_2$

La nature des défauts ponctuels dans $Sr\,Cl_2$ a été relativement peu étudiée et il ne semble pas que les résultats expérimentaux[2] soient susceptibles d'une seule interprétation.

Dans le cas des fluorures alcalino-terreux, on sait de façon certaine que les défauts intrinsèques sont constitués par des anti-Frenkel : un ion F^- se place en interstitiel et il apparait une lacune anionique.

Les défauts extrinsèques sont de nature différente selon la valence de l'impureté introduite :

Un ion M^{3+} se place en substitution d'un ion bivalent et sa charge excédentaire est compensée par un interstitiel F^-.

Un ion M^+ se place également en substitution d'un ion bivalent mais le défaut de charge positive est, cette fois, compensé par une lacune anionique.

Bien entendu, les paires M^{3+} -F^- et M^+ - $\boxed{+}$ peuvent s'attirer électrostatiquement et constituer des dipoles lorsque la température n'est pas trop élevée.

B - Elaboration de monocristaux

L'élaboration de monocristaux de $Sr\,Cl_2$ ne présente pas, en principe, de difficultés. Nous avons utilisé la méthode de Bridgman dont le principe est schématisé fig. 5. page suivante.

La matière première est fondue dans un creuset de silice qui subit une translation verticale de 1 mm/heure.

En fin d'opération, le creuset est renversé et le cristal est décollé par chauffage des parois. Il tombe alors dans la partie inférieure où il n'a plus que quelques points de contact avec la silice. Ceci permet un lent refroidissement sans cassures.

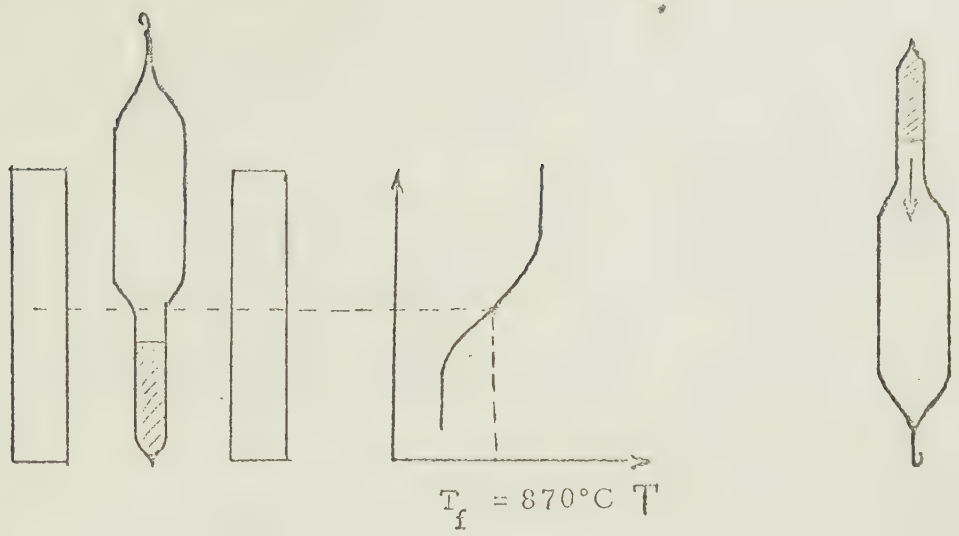


Figure 5

Principe de la méthode de Bridgman

En réalité, le processus qui vient d'être décrit ne marche bien qu'avec des cristaux totalement déshydratés. La moindre trace d'eau a pour effet de faire réagir le cristal avec le creuset et celui-ci se casse au cours de l'opération. C'est la raison pour laquelle l'atmosphère est constituée par de l'argon ayant barboté dans $C Cl_4$. A température élevée, $C Cl_4$ se décompose pour donner du carbone et du chlore, qui se transforment respectivement en oxyde de carbone et en acide chlorhydrique sous l'action de l'eau. Par ailleurs, le carbone peut réagir sur l'oxygène dissous pour donner de l'oxyde de carbone.

Purification du produit initial

Nous avons utilisé du chlorure de strontium Prolabo R.P.. Ce produit est relativement impur et cela a été notre chance, car nous avons dû mettre au point une méthode de purification qui, finalement, semble avoir donné un matériau plus pur que les meilleures qualités que l'on trouve dans le commerce en Angleterre ou en Allemagne.

Nous avons commencé par effectuer une ou deux recristallisations dans l'eau. Ceci fournit l'hydrate $Sr Cl_2, 6 H_2 0$.

Le produit obtenu a été chauffé sous vide en présence d'un déshydratant, d'abord à 100°C puis à 400°C. Il a été ultérieurement purifié par fusion de zône dans un tube de silice. Là encore, nous avons travaillé en atmosphère d'argon + C Cl_4 afin d'éviter le collage du produit aux parois.

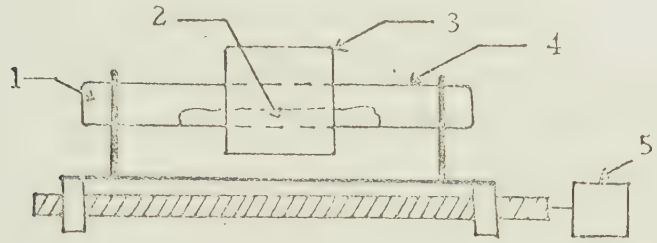


Figure 6

1 - Argon + C Cl_4
2 - Partie fondue du cristal
3 - Four
4 - Tube avec cristal
5 - Moteur

Nous avons réalisé des passages avec des vitesses beaucoup plus lentes que celles que l'on réalise habituellement : de l'ordre de 2 cm/heure.

A la suite d'une trentaine de passages, les impuretés se trouvent en majeure partie rassemblées en fin de fusion de zône.

Le dosage semi-quantitatif des impuretés a été effectué par spectroscopie d'émission et conduit aux résultats suivants :

Impureté	Matière première Prolabo	Après seconde cristallisation	début fusion de zône	fin de fusion de zône
Ba	10	10	5	30
Ca	30	30	10	200
Al	5	5	4	10-20
Na	50	25	10	150
Fe	10	10	non décélé	100
Si	non décelé	"	"	"
Mn	"	"	"	1
Ag	"	"	"	5

Tableau 1 : Concentration des impuretés (en p. p. m) après divers traitemen

Il apparait que les produits les mieux purifiés contiennent toujours des traces de Ba, Ca et Na. Le creuset (en silice) n'introduit pratiquement pas d'impuretés.

Cette technique d'analyse est insuffisante pour déceler toutes les impuretés contenues dans le cristal. Elle ne permet pas en particulier de déceler des traces de terres rares dont le spectre d'émission est relativement peu intense. Leur spectre de fluorescence est, au contraire, très intense. Nous avons vérifié que les cristaux purifiés ne fournissent aucun spectre de fluorescence.

Nous n'avons pas eu la possibilité d'utiliser une méthode d'activation qui aurait permis de mettre en évidence l'oxygène dissous dans les cristaux obtenus. On sait que dans le cas des fluorures, cette impureté est l'une des plus difficiles à éliminer.

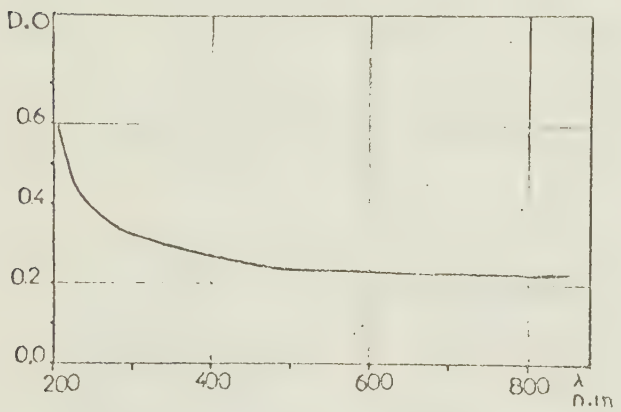


Figure 7

Spectre d'absorption optique de $Sr\,Cl_2$ pur à 20° C -

Dans ces conditions, nous pouvons constater (Fig. 7) que la qualité optique du cristal "pur" est excellente. Le cristal est parfaitement transparent au-dessus de 200 nm. La légère absorption que l'on observe entre 400 et 200 nm est de la "fausse" absorption due au fait que les faces du cristal s'abiment très facilement en raison de l'hygroscopie de $Sr\,Cl_2$.

C - Conditions de travail

Pour donner une idée de l'aptitude de $Sr\,Cl_2$ à s'hydrater, nous signalerons que $Sr\,Cl_2$ placé dans une enceinte fermée contenant du silica-gel hydraté (rose) le déshydrate totalement et provoque sa coloration bleue.

Il est donc nécessaire de prendre de grandes précautions au cour du polissage des lames, qui doit avoir lieu juste avant leur utilisation, et d'effectuer toutes les expériences d'optique et de R.P.E. sous vide.

CHAPITRE II

CONDITIONS DE COLORATION DE $Sr Cl_2$

A - Coloration électrolytique

La méthode consiste à placer un parallélépipède cristallin entre une plaque et une pointe métallique. Quand on crée une différence de potentiel entre ces deux électrodes et lorsque la pointe constitue le pôle négatif, des électrons peuvent être injectés dans le cristal et des lacunes de chlore peuvent les piéger pour donner naissance, par exemple, à des centres F. Lorsque la température est assez élevée, les centres migrent sous l'action du champ électrique appliqué et la totalité du cristal se colore.

Le dispositif expérimental que nous avons réalisé est représenté fig. 1. Il permet de travailler sous vide, ce qui est absolument nécessaire en raison de l'hygroscopie du cristal. D'autre part, le cristal peut être trempé très rapidement. Il peut être, en effet, refroidi simultanément en plongeant l'enveloppe de quartz (préalablement remplie d'hélium sous une pression de quelques cm de Hg) dans l'azote liquide et en versant de l'azote liquide dans le tube creux qui supporte l'échantillon.

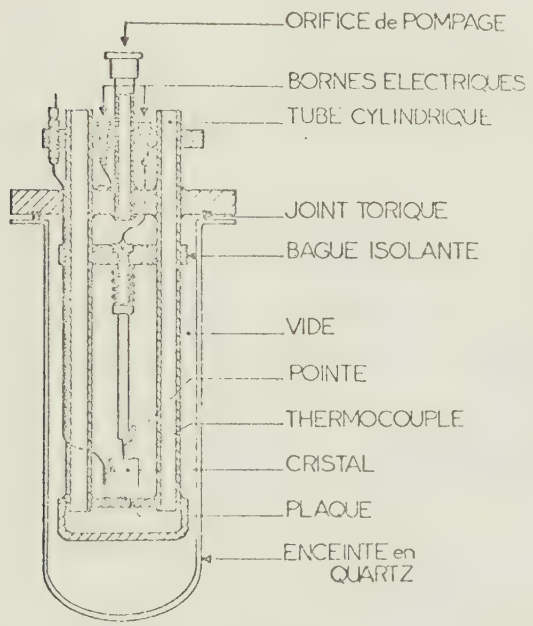


Figure 1

Dispositif de coloration électrolytique

On observe une coloration de $Sr Cl_2$ à partir de 350°C et pour des différences de potentiel de l'ordre de 50 volts lorsque le cristal possède 1 cm d'épaisseur. Le cristal est bleu lorsqu'on l'observe par transmission.

Quand on inverse la polarité, la surface qui limite la portion colorée se rapproche de la pointe. Ceci montre que ce sont bien des centres à électrons qui ont été créés.

Malheureusement, même lorsqu'on réalise une trempe très rapide, de l'ordre de la minute, aucune bande résolue n'apparait dans le spectre d'absorption optique de l'échantillon. Il apparait un fond continu d'absorption (fig. 2) dont la forme ne varie pas lorsqu'on passe de la température ordinaire à celle de l'azote liquide. Cette propriété montre qu'on a obtenu des colloïdes.

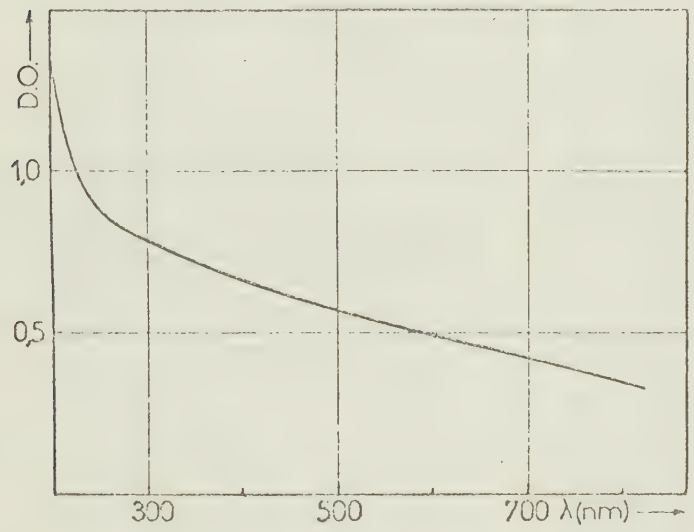


Figure 2

Spectre d'absorption optique à T = 78 K de $SrCl_2$ pur coloré par électrolyse.

Lorsqu'on réchauffe le cristal trempé, la coloration bleue réapparait, mais elle est beaucoup moins intense et nous n'avons pas, dans ces conditions, le signal R.P. des centres formés.

Une présomption, pour que les centres à électrons obtenus par électrolyse soient des centres F, résulte du fait que lorsqu'on éclaire à température élevée le cristal coloré avec de la lumière de longueur d'onde voisine de 580 nm (qui, nous le verrons plus tard, est la longueur d'onde d'absorption la plus importante des centres F) la coloration bleue du cristal disparait.

B - Coloration additive

L'appareil que nous avons utilisé est représenté fig. 3. Ce n'est rien d'autre que l'appareil classique de Van Doorn[3]. La figure 4 représente le spectre d'absorption d'un échantillon coloré à 800°C, sous une pression de 4 Torrs et refroidi en quelques minutes à température ambiante. La forme

du spectre d'absorption centré sur λ = 590 nm doit être attribuée à des colloïdes.

Ce spectre d'absorption est absolument identique à celui qui a été obtenu par Den Hartog, Mollema et Schaafsma[4] dans des conditions analogues. Parallèlement, ces auteurs ont observé par R.P.E. un signal étroit pour lequel g = 2,000, qui semble corrélé à cette bande. Ceci montre que l'on a bien affaire à des colloïdes métalliques.

Nous signalerons que les auteurs précédents ont fait subir au cristal color une trempe très énergique après l'avoir chauffé sous vide à 560° C. Il apparait alors un faible signal R.P.E. caractéristique des centres F.

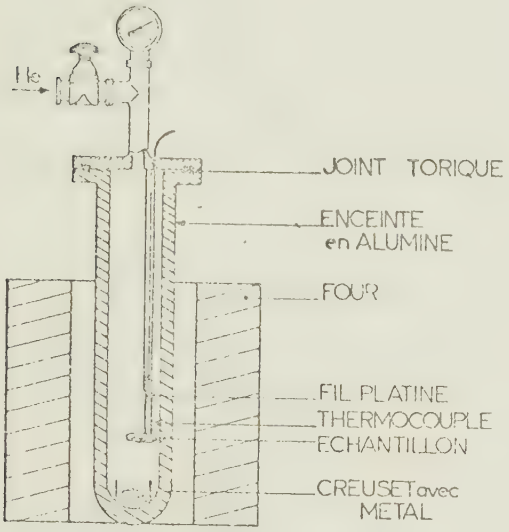


Figure 3

Dispositif de coloration additive

En résumé, les centres obtenus, à température élevé par un procédé quelconque (coloration électrolytique ou additive) tendent à fournir de colloïdes lorsqu'on les refroidit à température ordinaire, et seule une trempe très énergique permet d'obtenir des échantillons où l'on décèle leur existence.

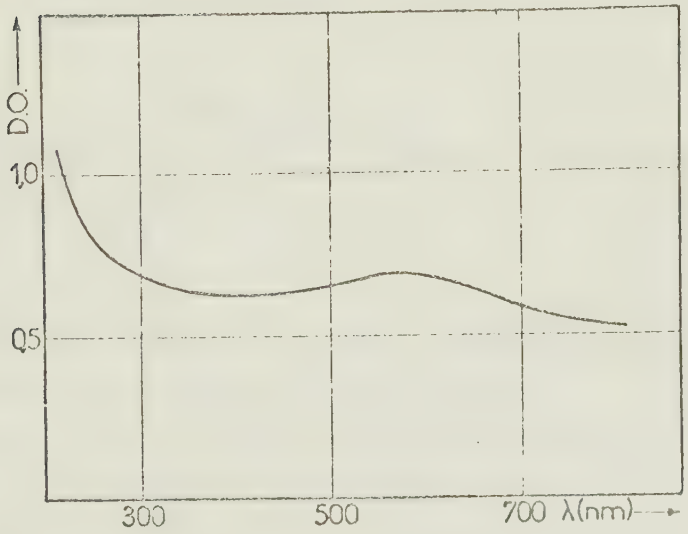


Figure 4

Spectre d'absorption optique à T = 78 K de $Sr Cl_2$ pur coloré par addition -

C - Action des rayonnements

1. Conditions expérimentales

L'action des radiations a été étudiée sur $Sr\,Cl_2$ aussi bien à température ambiante qu'à basse température. Dans tous les cas, nous avons utilisé des cryostats travaillant sous vide (les cryostats utilisés pour la gamme 4-300 K sont des cryostats commerciaux (Air Liquide et Méric). Le porte-échantillon de ces cryostats a la possibilité de tourner, ce qui permet d'irradier les échantillons à travers une fenêtre en béryllium perpendiculairemen aux fenêtres en quartz servant à l'absorption optique.

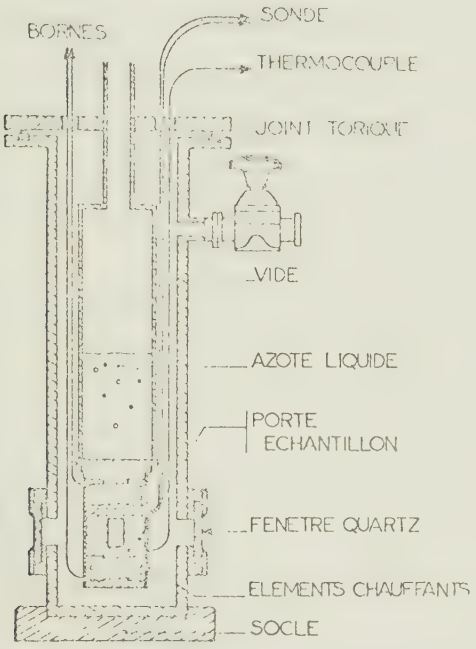


Figure 5

Schéma d'un cryostat à température variable (78-300 K).

L'épaisseur irradiée par les rayons X est faible. Celle-ci peut facilement être évaluée. On sait que l'intensité transmise par une substance absorbante peut se mettre sous la forme :

$$I = Io\ e^{-\mu \rho x}$$

où Io est l'intensité initiale du faisceau, μ le coefficient d'absorption massique de la substance, ρ son poids spécifique et x l'épaisseur traversée.

Recherchons, par exemple, l'épaisseur x qui réduit de moitié l'intensité du faisceau incident : $x = \frac{0,69}{\mu \rho}$. Nous avons utilisé un tube à rayons X à anticathode de tungstène fonctionnant sous une tension de 50 kV ; dans ces conditions, seul le spectre continu est émis. L'intensité est maximum pour $\lambda = 0,4$ Å. Le coefficient d'absorption massique de $Sr\,Cl_2$ est alors environ $\mu = 18$. Il en résulte que $x = 0,13$ mm. Très souvent, nous avons dû irradier les deux faces du cristal. L'inconvénient est que la répartition des centres n'est pas uniforme. Ceci nous a conduits, dans certains cas, (étude du dichroïsme linéaire sous contrainte par exemple) à faire des irradiations aux rayons γ. D'autre part, nous avons tenté quelques irradiations avec des électrons.

2. Etude de l'irradiation d'un cristal pur

Nous avons irradié aux rayons X un cristal très pur, et ceci entre la température de l'hélium liquide et la température ambiante. Pour aucune température d'irradiation, nous n'avons observé la formation des centres colorés, contrairement à ce qui se passe dans le cas des halogénures alcalins ou fluorures alcalino-terreux [5, 6].

Il en est de même par irradiation avec des rayons γ ou des électrons ; les irradiations avec des électrons ont été effectuées à Harwell (AERE) par Hayes[7] sur des cristaux très purs en provenance de notre laboratoire. A T = 4 K, aucune coloration n'apparait après des irradiations avec des électrons de 1 Mev.

Peut-être est-il bon de comparer ce résultat négatif à celui qu'on obtient dans $Sr F_2$. La production des centres F dans ce fluorure se réalise en deux étapes[7] ; dans un premier stade, qui se sature assez rapidement, il y a formation des centres F associés à des défauts dont la nature n'est pas encore connue et des centres V_k ; le second stade est caractérisé par la production de centres F isolés et de centres H. C'est le processus intrinsèque. Le rendement, au cours de ce deuxième stade, est très faible.

Dans le cas de $Sr Cl_2$, il est normal que le premier stade de formation, lié à la présence d'impuretés, soit inexistant. Mais, il est remarquable que le processus intrinsèque n'apparaisse pas non plus.

Towsend[8] a montré que l'on peut relier la colorabilité des cristaux aux dimensions relatives des ions qui les constituent. En particulier, si S représente la distance entre les couches externes de deux ions Cl^- et D le diamètre d'un atome de Cl, le rapport S/D semble jouer un rôle important.

Les valeurs de S et D pour les fluorures alcalino-terreux et $Sr Cl_2$ sont indiquées dans le tableau 1, page suivante.

	D	S	S/D
CaF_2	1,36	0,065	0,047
SrF_2	1,36	0,230	0,169
BaF_2	1,36	0,430	0,316
$SrCl_2$	1,82	-0,130	-0,071

Tableau 1 : Valeur de S, D et S/D.

La valeur négative de S (deux ions Cl^- voisins se recouvrent) donc du rapport S/D empêche tout processus de collision et justifie l'inexistence du processus intrinsèque.

On pourrait penser qu'au cours de l'irradiation, il y a bien formation de centres F et de centres à trous positifs, mais que ces centres se recombinent rapidement. Pour étudier cette possibilité, nous avons effectué une expérience d'absorption optique à T = 10 K au cours de l'irradiation de $SrCl_2$ par des électrons*. Nous avons irradié le cristal avec des électrons de 30 à 50 kV avec une intensité de 2,5 $\mu A/cm^2$. On observe une fluorescence intense à 300 et 400 nm due à la désexcitation de l'exciton auto-piégé[9]. Par contre, on ne détecte aucune variation d'absorption dans la bande λ = 580 nm (bande principale du centre F). On peut en déduire que s'il se forme des centres F par irradiation, leur durée de vie est inférieure à 1 msec (ce temps limite est lié aux caractéristiques du montage[10]).

* Cette expérience a été effectuée au Laboratoire de Physique de la Matière I.N.S.A. (Villeurbanne), en collaboration avec A. Nouailhat.

Il serait nécessaire, pour étudier le phénomène plus complétement, d'avoir recours à des techniques d'irradiation pulsée, qui permettent de mettre en évidence des temps de vie de l'ordre de la nanoseconde.

3. Etude de l'irradiation d'un cristal dopé

Les essais de coloration d'un cristal pur sous l'action des rayonnements s'étant avérés négatifs, nous avons irradié des cristaux dopés. Deux types de cristaux dopés ont été étudiés en détail :

1°) $Sr\ Cl_2 : M^+$ où M^+ est un cation alcalin. Li^+ et Cs^+ ne se dissolvant pas dans $Sr\ Cl_2$, sans doute en raison de leurs rayons ioniques, nos expériences ont porté sur $Sr\ Cl_2 : Na^+$, $Sr\ Cl_2 : K^+$, $Sr\ Cl_2 : Rb^+$

2°) $Sr\ Cl_2 : H^-$

La nature des centres qui apparaissent sera examinée dans les deux chapitres suivants.

o

o o

o

CHAPITRE III

NATURE DES CENTRES OBTENUS PAR RADIOLYSE DE $SrCl_2$ DOPE AVEC UN CATION ALCALIN

A - Spectre d'absorption optique après irradiation aux rayons X à T = 5 K

Le spectre obtenu est indiqué fig. 1. On peut distinguer :

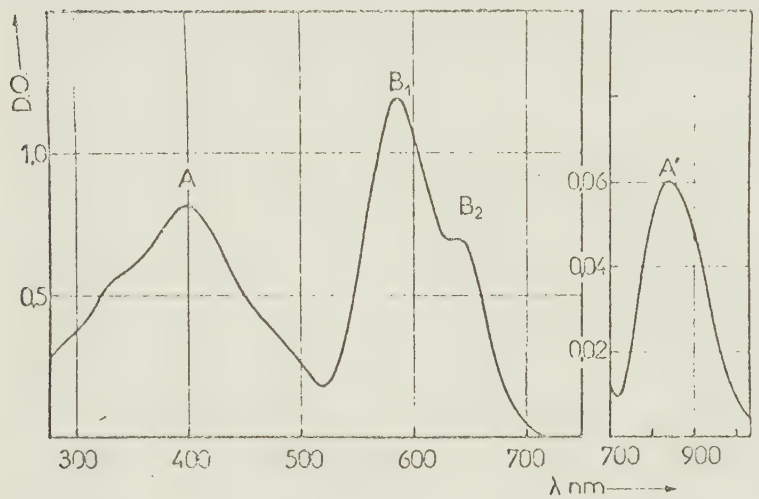


Figure 1

- $SrCl_2 : K^+$ irradié aux rayons X à T = 5 K
- Spectre d'absorption optique à T = 5 K

1°) Une bande A dont le maximum d'absorption se trouve à λ = 398 nm. Cette bande est complexe elle présente, en particulier, deux épaulements à
λ = 283 nm et
λ = 326 nm.

2°) Une double bande B_1, B_2 dont l'analyse sera faite ultérieurement (chapitre IV). Nous nous bornerons à signaler pour l'instant qu'elle dépend de la nature du cation alcalin et qu'elle est d'autant mieux résolue que le rayon du cation alcalin est plus faible.

3°) Une bande A' à λ = 855 nm dont l'intensité est 20 fois plus faible que celle des bandes précédentes.

Compte-tenu de tous les résultats qui ont été obtenus sur les halogénures alcalins irradiés[11], il est vraisemblable que les bandes A et A' sont dues à des centres à trous positifs, de type H ou V_k, et que, dans

ces conditions, la double bande B_1 , B_2 est due à des centres à électrons. Des expériences de blanchiment confirment et précisent ces hypothèses.

Blanchiment de la bande A

Nous utiliserons les notations suivantes :

$\vec{E}_b$: Vecteur champ électrique du faisceau de blanchiment

$\vec{E}_a$: Vecteur champ électrique du faisceau absorbé

$\alpha_{//}$ et $\alpha_{\perp}$: Maxima des coefficients d'absorption lorsque $\vec{E}_a$ est respectivement parallèle ou perpendiculaire à $\vec{E}_b$.

Après avoir été irradiée, la lame dont les faces étaient perpendiculaires à la direction [100] a été éclairée à 5 K avec de la lumière émise par une lampe X B0 150. Une bande spectrale $\lambda = 401 \pm 20$ nm a été isolée à l'aide d'un filtre Balzers B-40-401,13 et le faisceau a été polarisé à l'aide d'un prisme de Glazebrook.

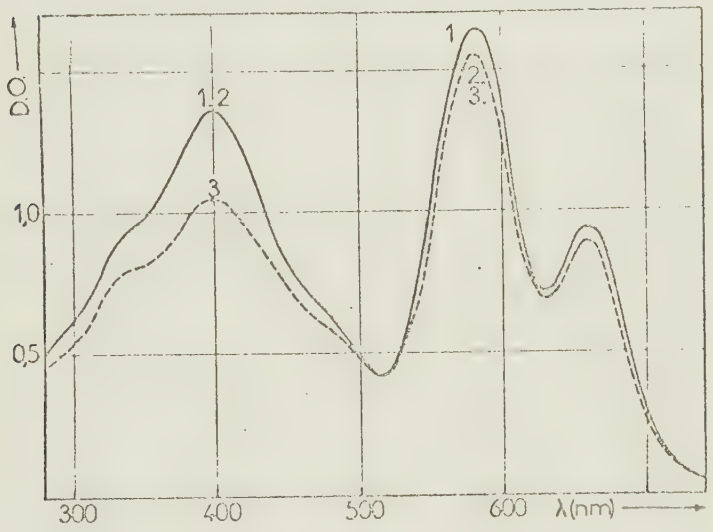


Figure 2

Spectre d'absorption optique de $SrCl_2:Na^+$
en lumière polarisée (T = 5 K)
Après irradiation aux rayons X
à T = 5 K : courbe 1
Après un blanchiment à 5 K
($\lambda = 401$ nm, $\vec{E}_b // [001]$) :
courbe 2 : $\vec{E}_a // [010]$ courbe 3 : $\vec{E}_a // [001]$

Lorsque $\vec{E}_b$ est parallèle à l'un des axes quaternaires, par exemple à [001] , on constate que $\alpha'_{A//}$ diminue alors que $\alpha_{A\perp}$ demeure constant.

Après irradiation aux rayons X, l'ordre de grandeur de la densité optique de la bande A était de 1,5 environ celle de la bande A' était donc de l'ordre de 0,07 ; cette bande ne peut être observée avec le spectrophotomètre que nous utilisons.

Les résultats obtenus suggèrent que l'on a affaire à des centres V_k orientés parallèlement aux axes quaternaires. Cette hypothèse sera confirmée ultérieurement lorsque nous étudierons le spectre R.P.E. des cristaux irradiés à 78 K.

Blanchiment de la bande A'

Pour montrer que les bandes A et A' sont bien dues au même centre, et pour justifier l'hypothèse qui vient d'être faite, il est nécessaire d'essayer d'effectuer le blanchiment de la bande A'.

Nous avons utilisé un filtre MTO DJ 870 b qui ne laisse passer que les longueurs d'onde supérieures ou égales à 870 nm. Comme les conditions expérimentales sont identiques aux précédentes la bande A' n'est pratiquement pas visible et son évolution ne peut être étudiée. Par contre, si les bandes A et A' sont dues au même centre, la bande A doit évoluer. C'est bien ce que l'on constate.

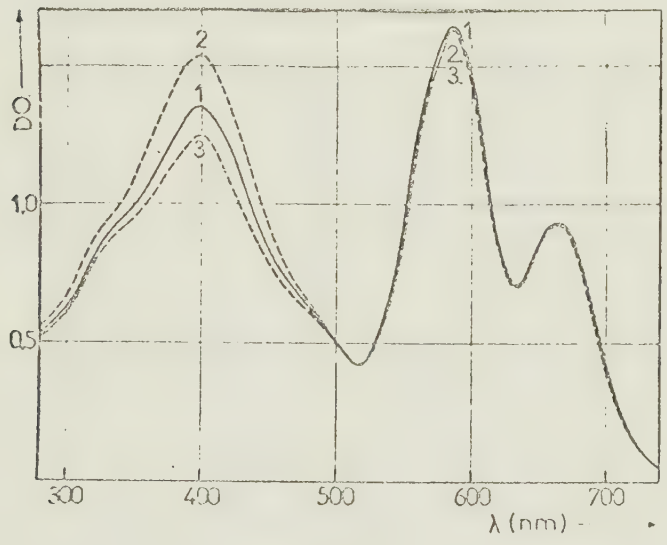


Figure 3

Spectre d'absorption optique de $SrCl_2:Na^+$
en lumière polarisée (T = 5 K)
Après irradiation aux rayons X
à T = 5 K : courbe 1
Après un blanchiment à 5 K
($\lambda \geqslant 870$ nm, $\vec{E}_b \,//\, [001]$)
courbe 2 : $\vec{E}_a \,//\, [001]$ courbe 3 : $\vec{E}_a \,//\, [010]$

Au cours d'un tel blanchiment, le coefficient d'absorption de la bande B_1, B_2 diminue très peu. On doit donc s'attendre à observer une réorientation des centres V_k. Effectivement, on constate que pour $\vec{E}_b \,//\, [001]$, $\alpha_{A//}$ augmente, $\alpha_{A\perp}$ diminue et $\Delta\alpha_{A//} \simeq 2\,\Delta\alpha_{A\perp}$. Ce résultat peut s'expliquer lorsqu'on suppose que les centres V_k ont tendance à se réorienter de manière à ce que la transition dipolaire optique de la bande A' soit perpendiculaire à $\vec{E}_b$.

B - Evolution du spectre d'absorption optique en fonction de la température

Lorsqu'on réchauffe le cristal après l'avoir irradié à 5 K, on constate que les coefficients d'absorption des bandes subissent une diminution très considérable entre 5 et 78 K et que la position du maximum de la bande A se déplace.

Nous avons travaillé par paliers successifs ; après avoir été irradié à 5 K, l'échantillon a été porté à la température T, et nous l'avons maintenu 15 minutes à cette température avant de le tremper à nouveau à 5 K, afin d'obtenir le spectre d'absorption optique.

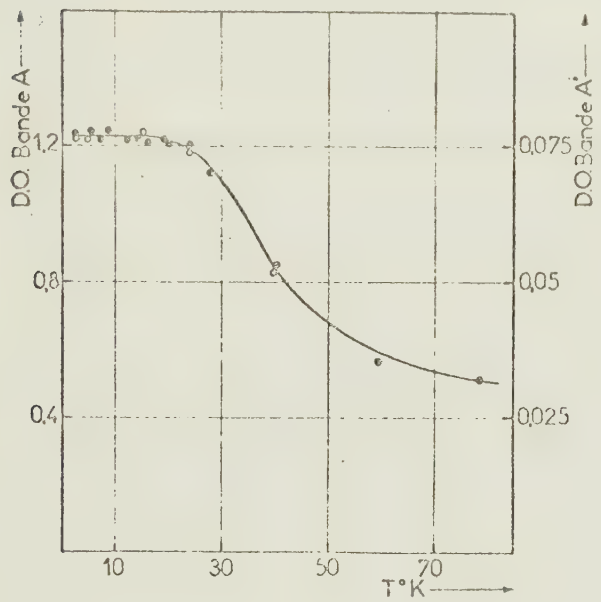


Figure 4

Variation des densités optiques maxima des bandes A et A' entre 5 et 78 K.

(valeurs relatives)

● bande A - o bande A'

Les résultats concernant les densités optiques maxima des bandes A et A' sont indiqués figure 4. Comme il fallait s'y attendre, les densités optiques maxima des bandes A et A' demeurent proportionnelles entre elles.

Le maximum de la bande A conserve une valeur constante jusqu'à 30 K. La position du maximum d'absorption ne subit aucune variation dans cet intervalle de température. A partir de 30 K l'intensité de la bande A subit un brusque effondrement et l'on observe, en même temps, un déplacement de la position du maximum d'absorption (figure 5).

Il est vraisemblable que les centres à trous positifs deviennent mobiles et qu'ils peuvent, ou se recombiner avec les centres à électrons (ce qui se traduit par une diminution importante de l'intensité des bandes d'absorption B_1 et B_2) ou être piégés par des impuretés contenues dans le cristal. Des expériences actuellement en cours montrent que plusieurs types

de centres piégés par les impuretés apparaissent.

Lorsqu'on irradie le cristal à 78 K, le spectre que l'on obtient est absolument identique à celui que fournit le cristal irradié à 5 K et réchauffé à 78 K. Il revient donc au même, pour poursuivre l'étude de l'évolution du spectre entre 78 K et la température ambiante, d'irradier le cristal à 78 K, ce qui correspond à des conditions expérimentales plus commodes.

Au-dessus de 78 K, l'évolution de la bande A se poursuit.

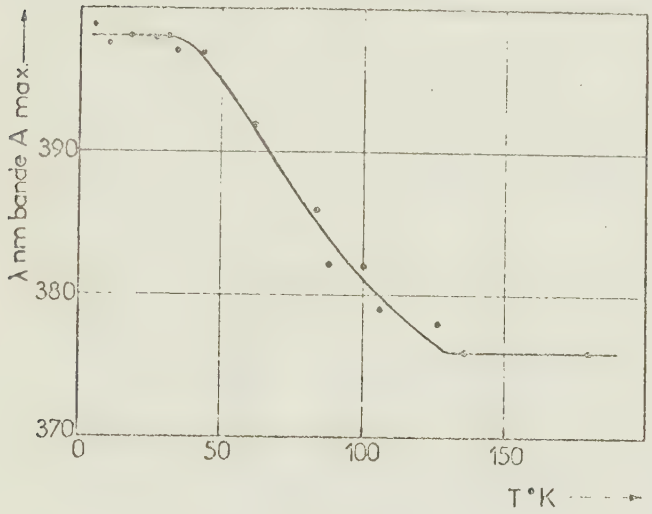


Figure 5

Variation de la position du maximum d'absorption de la bande A entre 5 et 160 K

Le maximum d'absorption de la bande A continue à se déplacer et il garde une valeur constante à partir de 130 K. Il est vraisemblable qu'à cette température, le système constitué par le centre V_k et l'impureté qui le piège ne possède plus qu'une seule configuration.

L'intensité de la bande A demeure également constante au dessus de 130 K, mais à 160 K, elle diminue de nouveau.

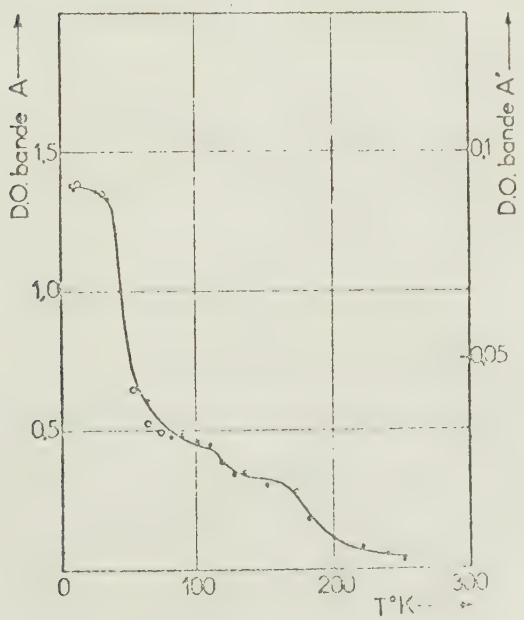


Figure 6

Variation de l'intensité des bandes A et A' entre 5 et 250 K

• bande A - o bande A'

Ceci provient du fait qu'à cette température, une nouvelle bande E à $\lambda = 263$ nm commence à se former. Cette bande a été attribuée à une association de centres V_k perturbés [12] ; ce nouveau centre demeure stable jusqu'à T = 250 K.

Le spectre attribué aux centres à électrons subit également une évolution très profonde au-dessus de 78 K. L'intensité des bandes B_1, B_2 diminue et l'on voit apparaître un système de 4 bandes C_1, C_2, C_3, C_4 dont les positions des maximas sont respectivement :

$\lambda_1 = 444$ nm $\qquad \lambda_2 = 544$ nm

$\lambda_3 = 768$ nm $\qquad \lambda_4 = 900$ nm

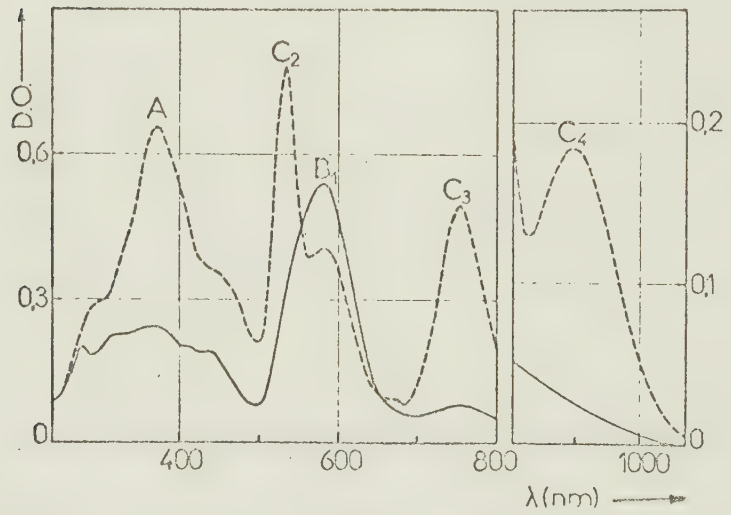


Figure 7

Spectre d'absorption optique de $SrCl_2 : Na^+$ irradié aux rayons X à 78 K

---- Après chauffage à 165 K et trempe à 78 K

—— Après chauffage à 228 K et trempe à 78 K

A 160 K, on n'observe plus que les bandes C, qui, lorsqu'on poursuit le chauffage, disparaissent à leur tour alors qu'il apparait une bande unique B dont la position du maximum d'absorption est voisine de celle de la bande B_1 observée à la température de l'azote liquide (fig. 7).

Sa position est indépendante de la nature du cation alcalin.

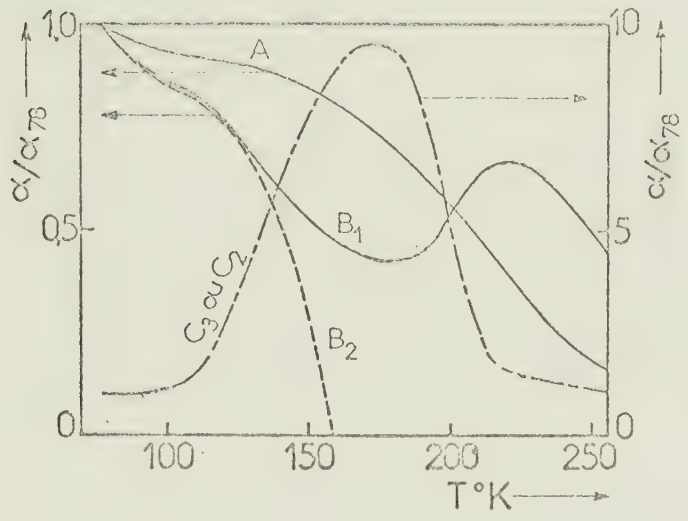


Figure 8

$SrCl_2 : Na^+$ irradié aux rayons X à 78 K

Variation de la densité optique relative

$(\alpha (T) \ / \ \alpha (78))$

en fonction de la température.

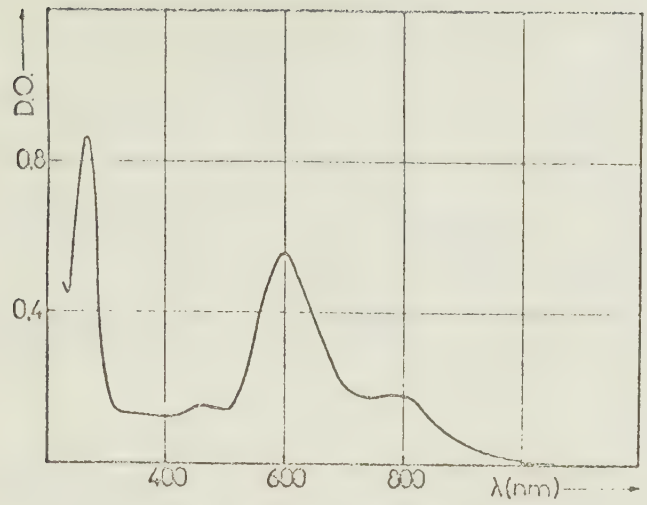
L'évolution des intensités de ces bandes en fonction de la température est indiquée figure 8.

Nous retiendrons le fait qu'au cours des diverses transformations que subissent les centres à électrons en fonction de la température, il se produit toujours une recombinaison partielle avec les centres à trous positifs ; la concentration des centres à électrons responsables de la bande B est toujours faible.

C - Spectre d'absorption optique après irradiation à une température supérieure à 78 K

Lorsqu'on irradie le cristal à une température θ supérieure à 78 K, le spectre d'absorption optique est qualitativement le même que celui qu'on observe lorsqu'on irradie le cristal à 78 K et qu'ensuite, on le réchauffe à la température θ.

Les centres à électrons ne subissent plus de transformations successives en fonction de la température, il est possible d'obtenir une plus grande concentration de centres. Ceci est particulièrement net lorsqu'on



irradie le cristal vers 230 K. On peut alors obtenir une bande B intense et une bande E située dans l'ultraviolet à λ = 263 nm (figure 9).

Figure 9

Spectre d'absorption optique de $Sr\,Cl_2 : K^+$ à T = 78 K après irradiation aux rayons X à T = 228 K

D - Spectre R.P.E. des centres obtenus par radiolyse à 78 K

L'appareillage utilisé ne nous permettait pas de travailler au-dessous de 78 K ; cette lacune a été comblée et nous espérons dans peu de temps pouvoir étudier nos cristaux à la température de l'hélium liquide.

1. Conditions expérimentales

Nous avons travaillé sur des barreaux dont la grande dimension était perpendiculaire à la direction [110] . Il est alors possible (page 4) en faisant tourner l'échantillon, d'exercer sur lui un champ magnétique statique parallèle aux directions [100] , [111] ou [110] .

Ce barreau était placé dans un tube de quartz où l'on avait fait le vide. Il a été irradié à l'extérieur de la cavité (l'irradiation du système basse-température adaptable sur la cavité donnant un signal parasite). Un transfert rapide du système irradié dans la cavité ne modifie pas sensiblement sa température.

2. Description des spectres

Les spectres fournis par les cristaux dopés $Sr\,Cl_2 : M^+$ sont analogues quel que soit le cation monovalent : nous nous bornerons à décrire les résultats obtenus sur $Sr\,Cl_2 : K^+$. Nous discuterons par la suite les légères différences observées.

Les spectres R.P.E. pour les deux orientations du champ magnétique : $\vec{H} // A_3$ et $\vec{H} // A_4$ sont représentés fig. 10.

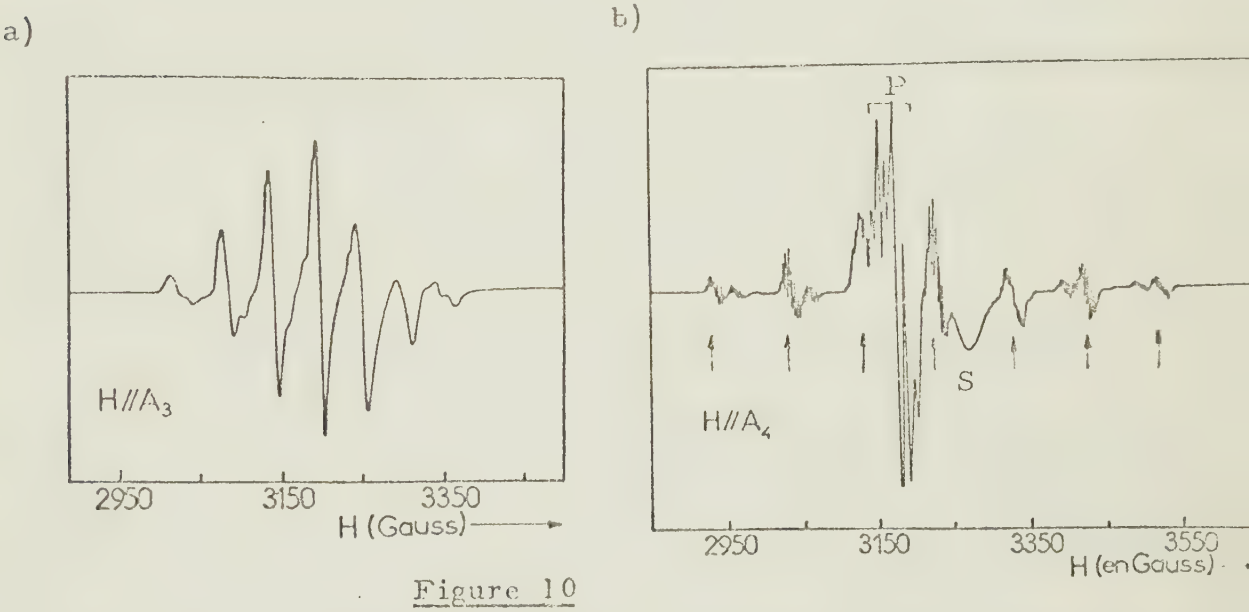


Figure 10

Spectre R.P.E. à T = 78 K de $Sr\,Cl_2 : K^+$ après irradiation aux rayons X à 78 K

a) $\vec{H} // A_3$ b) $\vec{H} // A_4$

Le spectre a est relativement simple. Il comporte essentiellement 7 raies principales dont les intensités sont respectivement dans le rapport 1, 2, 3, 4, 3, 2 et 1. Ce spectre est le spectre caractéristique d'un électron en interaction avec deux spins nucléaires égaux à 3/2. Il peut être attribué à un centre Cl_2^- (ou V_k), dont les deux noyaux de chlore sont équivalents ($I_{Cl^{35}} = 3/2$). Dans la maille de $Sr\,Cl_2$, les deux chlores les plus rapprochés sont situés sur une direction [100] du cristal. Pour $\vec{H} // A_3$ ($\equiv$ [111]), les axes [100] , [010] , [001] sont magnétiquement équivalents et l'on obtient un spectre simple.

Le spectre b est beaucoup plus compliqué. Il comprend :

- un groupe de 7 raies équidistantes et rapprochées. (noté P sur la figure 9 b)

- un groupe de 7 paquets de raies dont l'étalement en champ magnétique est beaucoup plus important. (Le centre de chaque paquet est indiqué à l'aide d'une flèche sur la figure 9 b)

- une raie que nous avons appelé S, sans structure et d'intensité faible.

Comme nous allons le voir maintenant, les deux premiers groupes de raies sont dus à des centres V_k dont l'orientation est différente par rapport au champ magnétique.

Le spectre R.P.E. des centres V_k est bien connu [13] ; c'est pourquoi nous rappellerons seulement les grandes lignes du calcul qui permet de l'obtenir.

3. Rappel concernant le spectre R.P.E. des centres V_k

L'état fondamental du centre Cl_2^- peut être décrit par un état $^2\Sigma_u^+$. C'est donc un niveau paramagnétique. Dans le réseau de Sr Cl_2, le centre Cl_2^- a la symétrie D_{2h}, mais nous contaterons que l'hypothèse de la symétrie axiale rend compte des résultats expérimentaux.

Le hamiltonien de spin s'écrit, lorsqu'on néglige l'interaction Zeeman nucléaire et l'intéraction quadrupolaire.

$$\mathcal{H} = \beta \vec{H} [g] \vec{S} + \sum_{i=1}^{2} \vec{S} [T] \vec{I}^i \qquad [1]$$

$[T]$ et $[g]$ sont respectivement le tenseur hyperfin et le tenseur de décomposition spectrale.

β est le magnéton de Bohr

$S = \frac{1}{2}$ est le spin de l'électron, tandis que $I^1 = I^2 = \frac{3}{2}$ représente le spin nucléaire de chacun des noyaux de chlore.

Dans le cas de la symétrie axiale, le tenseur $[g]$ et le tenseur hyperfin prennent une forme plus simple:

$$[g] = \begin{bmatrix} g_\perp & 0 & \\ & g_\perp & \\ 0 & & g_{/\!/} \end{bmatrix} \qquad [T] = \begin{bmatrix} A_\perp & 0 & \\ & A_\perp & \\ 0 & & A_{/\!/} \end{bmatrix}$$

On en déduit :

$$\mathcal{H} = g_{/\!/}\,\beta\, H_z\, S_z + g_\perp \beta\,(H_x S_x + H_y S_y) + \sum_{i=1}^{2} A_{/\!/}\, I_z^i\, S_z$$

$$+ \sum_{i=1}^{2} A_\perp\, (I_x^i\, S_x + I_y^i\, S_y) \qquad [2]$$

Supposons $\vec{H}$ parallèle à l'axe $\overrightarrow{OZ}$ et admettons que le champ créé par les noyaux modifie très peu l'axe de quantification Z ; l'expression [2] se simplifie et on obtient :

$$\mathcal{H} = g_{/\!/}\,\beta\, H_z\, S_z + \sum_{i=1}^{2} A_{/\!/}\, I_z^i\, S_z \qquad [3]$$

Les niveaux d'énergie s'écrivent alors :

$$E(m_I, m_s) = g_{/\!/}\,\beta\, H_z\, m_s + \sum_{i=1}^{2} A_{/\!/}\, m_s\, m_I^i \qquad [4]$$

Les règles de sélection $\Delta m_s = 1$, $\Delta m_I = 0$ nous indiquent que les valeurs H_z pour lesquelles il y a résonance sont telles que :

$$\Delta E_{m_I} = h\nu = g_{/\!/}\,\beta\, H_z + \sum_{i=1}^{2} A_{/\!/}\, m_I^i$$

soit :

$$H_z = \frac{1}{g_{/\!/}\,\beta}\left[\Delta E - A_{/\!/}\,(m_I^1 + m_I^2)\right] \qquad [5]$$

$m_I = m_I^1 + m_I^2$ peut prendre 7 valeurs entre + 3 et - 3.

On obtient donc 7 raies. Les diverses combinaisons de $m_I^1 + m_I^2$ nous fournissent les intensités : 1, 2, 3, 4, 3, 2, 1.

Nous nous sommes placés précédemment dans le cas où l'on n'a affaire qu'à un seul isotope. Or, nous savons que la proportion de Cl_{35} est de 75 % et celle de Cl_{37} de 25 %. Il faut donc considérer trois types de centres V_k : $(Cl_{35} - Cl_{35})^-$, $(Cl_{35} - Cl_{37})^-$, $(Cl_{37} - Cl_{37})^-$ avec respectivement des probabilités d'existence dans les rapports 9, 6, 1. Il faut considérer une constante hyperfine $A_{//}$ différente pour chaque isotope et l'on sait que $A_{//}^{37} / A_{//}^{35} = g_N^{37} / g_N^{35} = 0,83$. ($g_N$ est le magnéton nucléaire du noyau considéré).

Les valeurs de H_z pour lesquelles il y a résonance sont alors respectivement :

Pour $(Cl_{35} - Cl_{35})^-$

$$H_z = \frac{1}{g_{//}\beta} \left[\Delta E - A_{//}^{35} (m_I^{35} + m_I^{35}) \right] \qquad \text{(7 raies)}$$

Pour $(Cl_{35} - Cl_{37})^-$

$$H_z = \frac{1}{g_{//}\beta} \left[\Delta E - A_{//}^{35} m_I^{35} + A_{//}^{37} m_I^{37} \right] \qquad \text{(16 raies)}$$

Pour $(Cl_{37} - Cl_{37})^-$

$$H_z = \frac{1}{g_{//}\beta} \left[\Delta E - A_{//}^{37} (m_I^{37} + m_I^{37}) \right] \qquad \text{(7 raies)}$$

Le spectre final est constitué de la superposition de ces 3 spectres avec les intensités respectives données plus haut : 9, 6, 1.

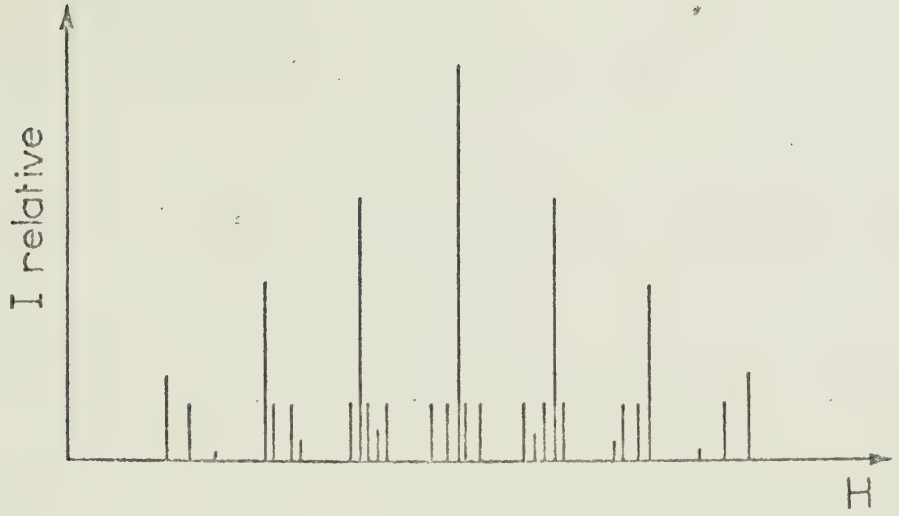
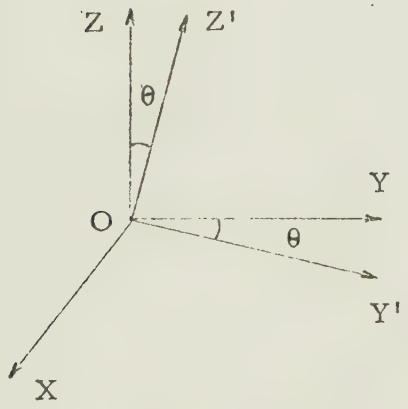


Figure 11

Spectre R.P.E. théorique du centre Cl_2^- lorsque $\vec{H}$ est parallèle à l'axe du centre.

Lorsque le champ magnétique statique dirigé suivant l'axe $\overrightarrow{OZ'}$ et l'axe du centre dirigé suivant l'axe $\overrightarrow{OZ}$ font entre eux un angle θ, il convient d'exprimer $[g]$ et $[T]$ dans le système d'axe O, X, Y', Z'.



$$\mathcal{H} = g_\theta \beta H_z S_z + \sum_{i=1}^{2} \vec{S} \; T_\theta \; \vec{I}^i \quad [6$$

On montre que :

$g_\theta = g_\perp \sin^2 \theta + g_{/\!/} \cos^2 \theta$ dans le cas où $g_{/\!/}$ et $g_\perp$ sont voisins l'un de l'autre.

$$\left[T_\theta\right] = \begin{bmatrix} A_\perp \cos^2\theta + A_{/\!/} \sin^2\theta & 0 & (A_{/\!/} - A_\perp) \sin\theta \cos\theta \\ 0 & A & 0 \\ (A_{/\!/} - A_\perp) \sin\theta \cos\theta & 0 & A_\perp \sin^2\theta + A_{/\!/} \cos^2\theta \end{bmatrix}$$

On obtient alors :

$$\mathcal{H} = g_\theta \beta H_z S_z + \sum_{i=1}^{2} S_z \left[(T_0^i)_{zx} I_x + (T_0^i)_{zz} I_z \right] \qquad [7]$$

Enfin, dans l'approximation où l'axe de quantification est très peu éloigné de $\vec{OZ}'$, on peut écrire les niveaux d'énergie :

$$E(m_s, m_I^1, m_I^2) = m_s \left[g_\theta \beta H_z + \sum_{i=1}^{2} A^i m_I^i \right] \qquad [8]$$

avec

$$A^i = A_\perp^i \sin^2 \theta + A_{//}^i \cos^2 \theta \qquad [9]$$

La résonance se produit pour :

$$H_z = \frac{1}{g_\theta \beta} \left[\Delta E - \sum_{i=1}^{2} A^i m_I^i \right] \qquad [10]$$

Le spectre dû aux centre V_k est de plus en plus resserré au fur et à mesure que θ augmente, car, dans le cas des centres V_k, la valeur de $A_\perp$ est très inférieure à celle de $A_{//}$.

4. Retour sur les spectres expérimentaux

- Pour $\vec{H} // A_3$, les centres V_k alignés selon les directions [001], [010] et [100] du cristal font un angle égal ($\theta = 55°$) avec le champ magnétique. On obtient donc un seul spectre. Dans ce cas, on mesure :

$$A^1 = A^2 = 59,4 \text{ gauss} = 0,32\ A_{//} + 0,67\ A_\perp$$

- Pour $\vec{H} // A_4$

$\theta = 0$ pour une famille de centres $A^1 = A^2 = A_{//} = 99,2$ gauss

$\theta = \frac{\pi}{2}$ pour deux familles de centres $A^1 = A^2 = A_\perp = 9,6$ gauss

On observe donc la superposition de deux spectres distincts : celui qui est très étalé correspond à $\theta = 0$ où la constante hyperfine $A_{//}$ est importante, celui qui est resserré correspond à $\theta = \frac{\pi}{2}$ avec $A_{\perp}$ petit. La valeur de $A_{\perp}$ n'est pas déterminée avec précision à l'aide de l'expression [9] car les approximations faites antérieurement ne sont plus valables. En effet, nous avons négligé les composantes S_z et S_y du spin de l'électron et l'influence des noyaux sur le champ effectif qui s'exerce sur l'électron.

5. Comparaison aux résultats antérieurs

De nombreux auteurs ont travaillé sur les centres V_k dans $Sr\,Cl_2$. Initialement Bill, Suter et Lacroix [14] ont étudié des cristaux irradiés aux rayons X à 78 K ; Catton et Symons [15] ont travaillé sur des cristaux irradiés aux rayons γ à 78 K. Nous l'avons vu, le fait même que ces cristaux se colorent par irradiation implique la présence d'impuretés. Dans cette gamme de température, les centres V_k formés sont perturbés et les résultats obtenus ont des chances d'être très analogues à ceux que nous ont fournis $Sr\,Cl_2 : Rb^+$, $Sr\,Cl^2 : K^+$, $Sr\,Cl_2 : Na^+$. Par contre, l'étude effectuée par Hayes et al. [16] a été faite à 20 K et elle risque d'avoir porté sur des centres V_k purs. Néanmoins, les valeurs des paramètres obtenus dans tous les cas sont très proches les unes des autres et se situent toujours à l'intérieur des marges d'erreur expérimentale, comme le montre le tableau page suivante.

	$SrCl_2 : Na^+$ T = 78 K V_{kA}	$SrCl_2 : K^+$ T = 78 K V_{kA}	$SrCl_2 : Rb^+$ T = 78 K V_{kA}	Bill et coll.[14] T = 78 K V_{kA}	Catton et Symons[15] T = 78 K V_{kA}	Hayes et coll.[16] T = 20 K V_k purs
$A^{35}_{\parallel}$ (gauss)	99	99,2	97	98,6	99	97,3
$A^{37}_{\parallel}$ (gauss)	83	82,5	82,1	82,1		85,3
$A^{35}_{\perp}$ (gauss)	9	9,6	8,8	10,3	9	7,7
$g_{\parallel}$	2,0012	2,0015	2,0017	2,0020	2,002	2,0019
$g_{\perp}$	2,037	2,036	2,0362	2,0362	2,0374	2,0384

Tableau 1 : Paramètres des centres V_k obtenus par différents auteurs

6. Structure superhyperfine

En fait, chaque raie observée révèle une structure superhyperfine attribuable à l'interaction avec deux noyaux de chlore supplémentaires, notés 3 et 4 sur la figure 11. Ces noyaux de chlore 3 et 4 sont équivalents et il en résulte que chaque raie du spectre précédent se décompose, lorsqu'on ne tient compte que de l'isotope 35 du chlore en 7 raies d'intensité 1, 2, 3, 4, 3, 2 et 1. On peut déterminer ainsi la constante superhyperfine $A^3_{\parallel} = A^4_{\parallel}$ qui intervient dans le hamiltonien de spin. La valeur

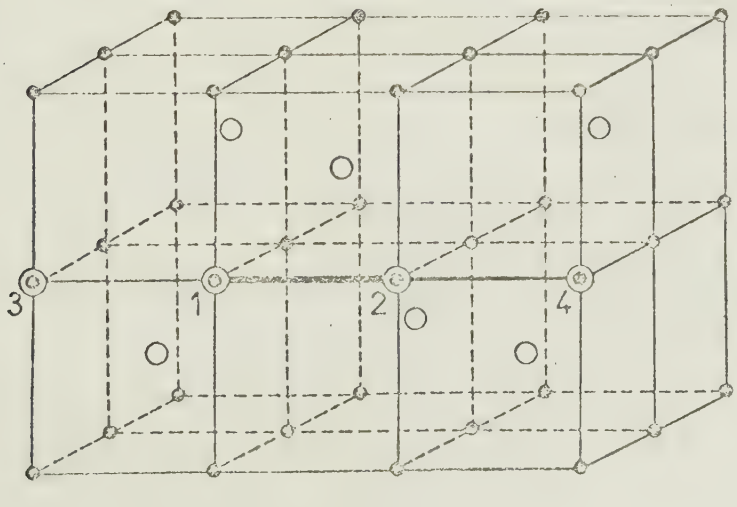


Figure 12

Structure du centre Cl_2^- dans la maille de $SrCl_2$

trouvée expérimentalement est sensiblement la même quel que soit l'échantillon considéré. Elle est égale à 3,9 gauss. Compte tenu de cette constante, il est possible de reconstruire totalement le spectre.

Une différence existe toutefois entre les spectres des centres de type V_k après irradiation à 78 K pour les échantillons dopés avec différentes impuretés. La figure suivante représente d'ailleurs la transition $m_I^1 + m_I^2 = +2$ après l'irradiation à 78 K (spectre 1) d'une part, et d'autre part, après chauffage à 160 K puis trempe à 78 K. Comme on peut le constater, la forme de chaque raie et la résolution de la structure superhyperfine ne sont pas identiques.

Après irradiation à 78 K, il semble que la structure superhyperfine dépende de l'impureté, tandis que le chauffage à 160 K a pour effet de fournir des spectres mieux résolus pour chacun des trois cas étudiés.

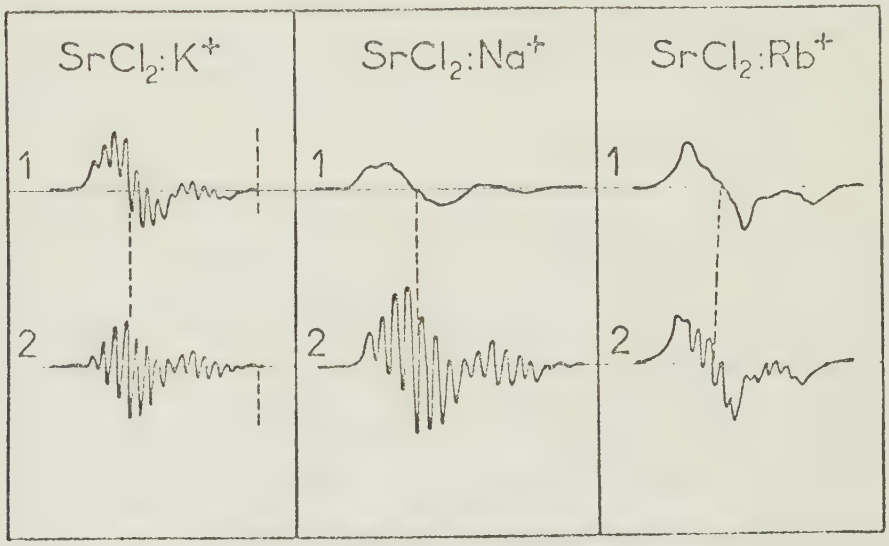


Figure 13

Transition $m_I^1 + m_I^2 = +2$ du centre Cl_2^- dans la maille de $SrCl_2:M^+$

1. Après irradiation aux rayons X à 78 K
2. Après chauffage à 160 K et trempe à 78 K

Ceci nous avait initialement conduits à penser qu'après l'irradiation à 78 K, les centres à trous positifs étaient perturbés par l'impureté. Par contre, le chauffage faisant apparaître la même structure superhyperfine quelle que soit l'impureté, nous en avions déduit qu'il apparaissait des centres V_k purs. Cette hypothèse ne permet pas de rendre compte de l'évolution du spectre d'absorption optique en fonction de la température. D'autre part, des expériences ENDOR réalisées sur les fluorures alcalino-terreux[17] irradiés ont permis d'étudier l'entourage des centres à trous positifs et de constater qu'à basse température, les centres V_k ne sont pas piégés par des impuretés situées dans une position de plus proche voisin. Les résultats obtenus peuvent s'expliquer de la façon suivante : à 78 K, les centres V_k piégés par l'impureté (V_{kA}) peuvent posséder plusieurs configurations : une petite différence dans les paramètres associés à chacune d'elle suffit pour que la structure superhyperfine ne soit pas observable. A 160K, les centres V_{kA} ne possèdent qu'une seule configuration et la structure superhyperfine est parfaitement résolue.

7. Corrélation avec l'absorption optique.

Nous avons attribué la bande d'absorption A (λ = 398 nm) aux centres de type V_k. Ceci est vérifié en R.P.E. par des expériences de blanchiment. Nous avons, en effet constaté que le signal R.P.E. fourni par les centre V_k diminue d'intensité lorsqu'un cristal placé dans la cavité est éclairé avec de la lumière de longueur d'onde $\lambda = 380 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$. Les blanchiments en lumière polarisée sont difficiles dans cette cavité en raison de l'existence de multiples parois cylindriques (Dewar à azote liquide qui dépolarisent la lumière. Néanmoins nous avons effectué un blanchiment en lumière polarisée et nous avons constaté que les centres parallèles au vecteur lumineux de blanchiment sont ceux qui disparaissent le plus rapidement (Figure 14). Cette mesure n'est que qualitative mais montre bien que la bande A correspond à une transition parallèle à l'axe des centres V_k.

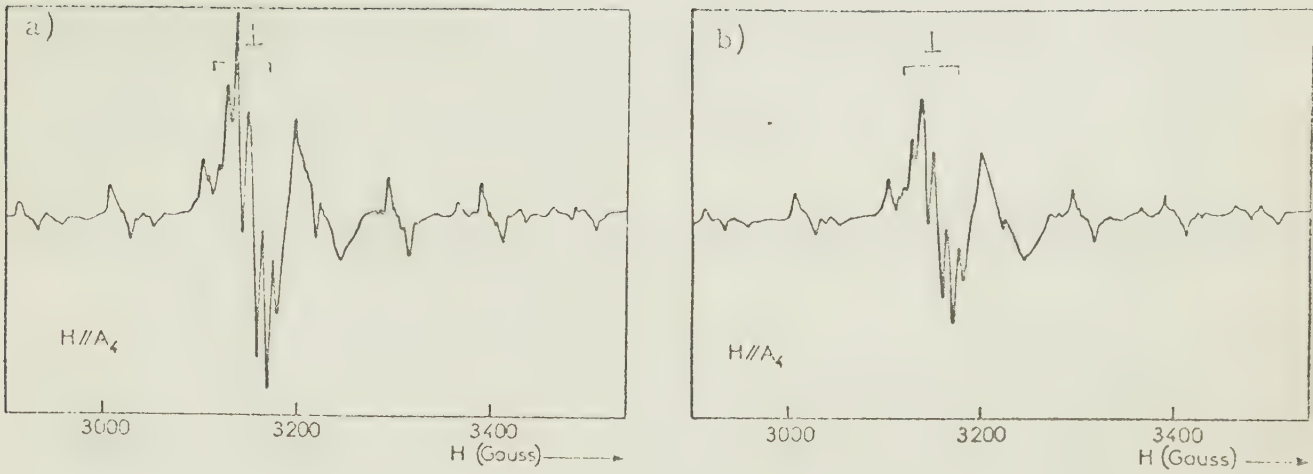


Figure 14

Spectre R.P.E. à T = 78 K de $Sr Cl_2 : Rb^+$

a) Après irradiation aux rayons X à T = 78 K - $\vec{H} // [100]$

b) Après blanchiment avec λ = 380 nm et $\vec{E}_b // [010]$ - $\vec{H} // [10$

(Le paquet de raies noté ⊥ est dû aux centres Cl_2^- parallèles aux directions [001] et [010]).

8. Raie "S"

Une raie que nous appelons S se superpose au spectre des centres V_k. Sa largeur pic à pic est de 40 Gauss et le facteur g est égal à : 1,990 ± 0,005. Son étude détaillée s'avère difficile car elle est superposée à des raies dues aux centres V_k (Figure 14).

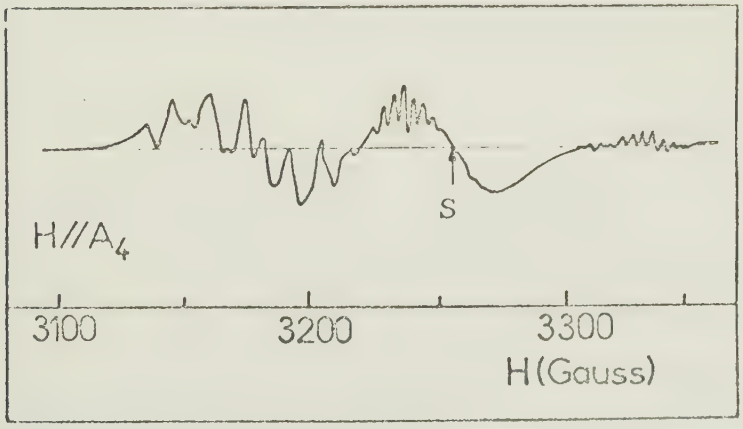


Figure 15

Spectre R.P.E. de $Sr Cl_2 : K^+$ irradié aux rayons X à 78 K - raie "S" -

Cette raie n'apparait pas dans le cas de $Sr Cl_2 : Tm^{3+}$ où seul, le spectre dû aux centres V_k est présent avec des caractéristiques magnétiques analogues à celles

décrites dans ce chapitre. Cette raie peut donc être attribuée à des centres à électrons. Il faut signaler que l'intensité de cette raie est très faible devant celle des raies dues aux centres V_k ; son évolution ne peut être suivie au cours des divers traitements imposés au cristal.

E - Spectre R.P.E. des centres obtenus par radiolyse à 220 K

1. Analyse du spectre

Après irradiation à 220 K, le spectre R.P.E. des centres V_k n'apparait plus et l'on observe, dans la portion du spectre qui contenait antérieurement la bande S, un spectre qui possède un structure hyperfine plus ou moins bien résolue selon l'orientation du champ magnétique. La résolution est particulièrement bonne lorsque le champ magnétique est parallèle à un axe ternaire. On observe alors 15 raies distantes l'un de l'autre de 8,5 gauss et dont la largeur pic-à-pic est 4,5 gauss. Les résultats sont indépendants de la nature du cation alcalin.

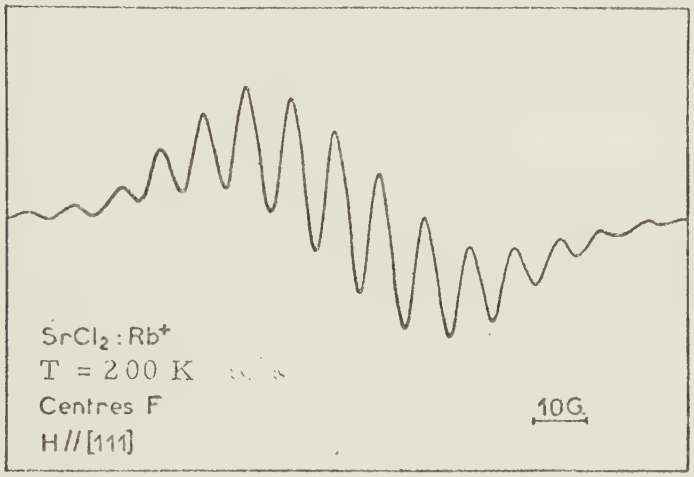


Figure 16

Spectre R.P.E. du centre F obtenu dans $SrCl_2 : K^+$ irradié aux rayons X à T = 220 K

Nous nous proposons de montrer que ce spectre peut être attribué à des centres F non perturbés . De tels centres possèdent la symétrie T_d. Les plus proches voisins d'un centre F sont quatre ions Sr^{++} et 6 ions Cl^- . La plupart des isotopes de Sr^{++} (Sr^{84}, Sr^{86}, Sr^{88}) possèdent un spin nucléaire nul. Seul l'isotope Sr^{87}, dont l'abondance naturelle est de 7 %, possède un spin nucléaire égal à 9/2.

Il est normal de supposer que le strontium joue un rôle négligeable et que la structure hyperfine est uniquement due aux ions Cl^- les plus proches. Lorsqu'on ne tient pas compte de l'interaction Zeeman nucléaire et des interactions quadrupolaires, le hamiltonien de spin s'écrit :

$$\mathcal{H} = g\beta \vec{H} \cdot \vec{S} + \sum_{i=1}^{6} \vec{I}_i \, [A_i] \, \vec{S} \qquad [11]$$

Dans cette expression, S représente le spin de l'électron et I_i le spin nucléaire du $i^{ème}$ noyau de chlore qui intervient dans l'interaction hyperfine. Le tenseur d'interaction hyperfine est de la forme :

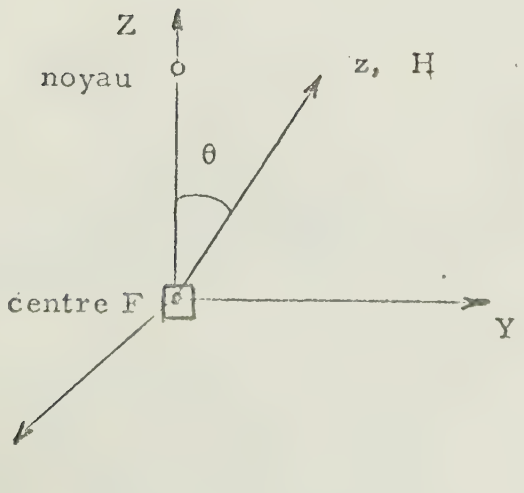
$$[A_i] = \underbrace{[a_i]}_{\text{interaction isotrope}} + \underbrace{[B_i]}_{\text{interaction anisotrope}}$$

a_i possède la même valeur a_{Cl} pour tous les ions Cl^- qui sont en plus proches voisins. On sait, en effet, que ce terme est proportionnel à la probabilité de présence $|\Phi(r)|^2$ de l'électron du centre F sur le noyau de chlore.

Le tenseur $[B_i]$, dans l'hypothèse de la symétrie axiale, s'écrit :

$$[B_i] = \begin{bmatrix} -b & 0 & 0 \\ 0 & -b & 0 \\ 0 & 0 & 2b \end{bmatrix}$$

lorsqu'on le rapporte à ses axes principaux $\vec{OX}$, $\vec{OY}$, $\vec{OZ}$.



Quand on admet que la direction du champ magnétique est celle de l'axe de quantification (que nous représenterons par $\vec{Oz}$) on constate immédiatement que $B_{zz} = b\,(3\cos^2\theta - 1)$ avec

$$\theta = \widehat{OZ\,,\,Oz}$$

Dans le cas où le champ magnétique $\vec{H}$ est dirigé suivant l'axe ternaire, les six noyaux de chlore les plus proches voisins sont caractérisés par $\theta = 55°$ soit $(3 \cos^2 \theta - 1) = 0$. Le tenseur d'interaction anisotrope est nul. Ceci rend l'analyse du spectre particulièrement simple. N'envisageons provisoirement que l'isotope Cl_{35}. La condition de résonance est :

$$h\nu = g \beta H_z + a_{Cl} \sum_{i=1}^{6} m_{Cl}^{i} \quad \text{où} \quad m_{Cl}^{i} = \pm 3/2 , \pm 1/2 \qquad [12]$$

On doit s'attendre à ce que le spectre R.P.E. soit constitué par 19 raies équidistantes dont les intensités relatives sont les suivantes :

1 6 21 56 120 216 336 456 546 580 ..... 21 6 1

raies expérimentales observées

Expérimentalement, on n'observe que les raies les plus intenses.

Bien entendu, cette analyse ne constitue qu'une première approximation. En particulier, il conviendrait de tenir compte du fait que le chlore est un mélange de deux isotopes Cl_{35} (abondance 75 %) et Cl_{37} (abondance 25 %). Il faudrait, pour rendre compte plus correctement de la structure hyperfine, envisager toutes les configurations possibles : $6\ Cl_{35}$, $5\ Cl_{35} - 1\ Cl_{37}$, ... $6\ Cl_{37}$.

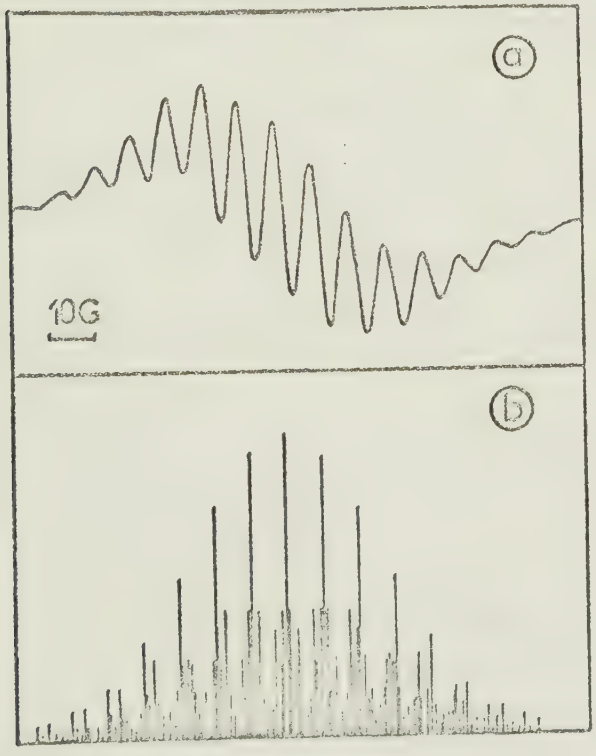


Figure 17

Spectre R.P.E. du centre F dans $Sr\ Cl_2$. Comparaison du spectre expérimental ($\vec{H} \parallel A_3$) au spectre théorique[4]

Le calcul numérique du spectre complet a été effectué par Den Hartog[4]. Il n'apporte pas de modification profonde au spectre R.P.E. comme on peut le constater figure 17. Seules les raies les plus intenses attribuables à l'interaction avec Cl_{37} donnent naissance à une structure hyperfine bien résolue.

La valeur relativement faible de la constante hyperfine a_{Cl} (8,5 gauss) a pour conséquence de rendre le spectre moins bien résolu dans les autres cas d'observation où l'interaction dipolaire n'est plus négligeable.

2. Corrélation avec le spectre d'absorption optique

Lorsqu'on trempe le cristal à 78 K après l'avoir irradié à 200 K, (ou lorsqu'on l'irradie à 78 K et chauffe à 200 K) et qu'on l'éclaire dans la bande d'absorption B, il apparait la double bande B_1 B_2 caractéristique du cristal irradié à 78 K (figure 18) et en même temps, la structure hyperfine de la bande que nous venons d'étudier disparait. On observe alors la bande S que nous avons signalé antérieurement.

Ceci montre que la bande B constitue la bande d'absorption la plus intense des centres F purs.

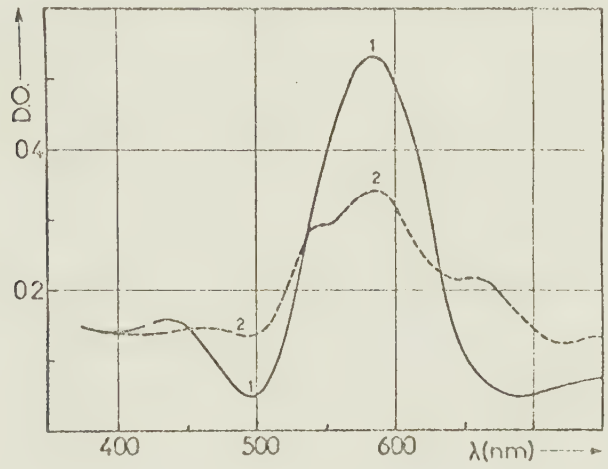


Figure 18

Spectre d'absorption optique de $SrCl_2 : Na^+$ irradié aux rayons X à 78 K

1. Après chauffage à 200 K et trempe à 78K
2. Suivi d'un blanchiment des centres F à 78K

F - Nature des centres qui apparaissent par radiolyse de $SrCl_2 : M^+$

Nous venons de montrer que :

1°) Par irradiation à la température de l'azote liquide, il apparait des centres V_k dirigés suivant les directions [100]

2°) Par irradiation à 220 K, on obtient des centres F de symétrie T_d. Une bande $\lambda = 580$ nm est associée à ce centre.

L'évolution du centre F après trempe et blanchiment suggère que la double bande d'absorption optique B_1, B_2 et la bande R.P.E. appelée "S" peuvent être attribuées à des centres dont les caractéristiques sont voisines de celles du centre F pur. Nous supposerons que l'on a affaire à un centre F perturbé par au moins un cation alcalin que nous écrirons F^*. Dans ce qui suit, des expériences de blanchiment justifieront cette hypothèse.

Le système de bandes C doit nécessairement être attribué à des associations de centres F .

o

o o

o

CHAPITRE IV

ETUDE DES CENTRES U et U_2 DANS LES CRISTAUX DE $SrCl_2$ DOPES AVEC DE L'HYDROGENE

A - Introduction

En réalité, c'est au moment où notre étude des caractéristiques des centres F purs était presque terminée que nous que nous avons constaté que par irradiation à 220 K de $SrCl_2 : M^+$, il était possible d'obtenir des concentrations importantes de centres F purs. Presque toutes nos expériences ont porté sur des centres F purs formés par l'intermédiaire de "centres à hydrogène". La méthode est classique ; elle consiste à doper $SrCl_2$ pur avec de l'hydrogène de manière à obtenir des centres U (H_s^-) puis à irradier le cristal par les rayons X ; on obtient alors des centres U_2 (H_i°) ou U_3 (H_s°) et des centres F.

B - Méthode de dopage

Dans le cas des fluorures alcalino-terreux [18], on chauffe le cristal en présence simultanément d'hydrogène et d'aluminium (l'origine de ce choix n'apparaissant pas très clairement). La même opération effectuée dans $SrCl_2$ ne nous a donné aucun résultat.

Dans le cas des halogénures alcalins, la méthode consiste à créer d'abord des centres F, par exemple, par coloration additive, et ensuite à chauffer le cristal en présence d'hydrogène. Cette technique n'est évidemment pas utilisable dans le cas de $SrCl_2$, puisque les centres F obtenus par coloration additive ou par electrolyse donnent naissance, par refroidissement, à des colloïdes. Par contre, elle nous suggère une possibilité qui consiste à chauffer $SrCl_2$ en présence de vapeur de strontium (ou de baryum) et d'hydrogène. On peut avoir l'espoir que les centres F for-

més se reconvertissent partiellement en centres H^- et que par refroidissement, on obtienne un mélange de centres U et de colloïdes dus à des centres F non transformés. Effectivement, lorsqu'on opère à 750°C avec une pression de l'ordre de 300 mm de Hg, on obtient des centres U et des colloïdes qui rendent le cristal très absorbant dans la partie U.V. du spectre. En jouant sur les positions relatives du strontium métallique et du cristal, on peut réaliser une tension de vapeur de strontium telle que la concentration en colloïdes devienne très faible. Il est alors possible d'observer la bande d'absorption U.V. du centre U.

L'inconvénient de la méthode que nous venons de décrire provient du fait que $Sr\,Cl_2$, très fortement hygroscopique, doit être manipulé dans l'air avant d'être dopé. Le tube de remplissage contient finalement de la vapeur d'eau sous une pression partielle qui n'est pas négligeable.

C - Mise en évidence des centre U ($H^-_{sub.}$) par spectroscopie infrarouge.

1. Etude du mode localisé

Des études d'absorption infrarouge effectuées au laboratoire [19] sur le cristal trempé après dopage ont montré que les ions H^- se trouvent en substitution dans le réseau et constituent des centres U. Le spectre infrarouge comporte de nombreuses raies (voir figure 1) et, en particulier, on observe à T = 78 K une bande A = 571 cm^{-1} qui peut être due au mode localisé du centre U. Lorsqu'on remplace au cours du dopage, l'hydrogène par du deutérium, cette bande A se trouve déplacée à 402 cm^{-1}. Le rapport des fréquences est approximativement $\sqrt{2}$ (c'est-à-dire égal à la racine carrée du rapport des masses des deux ions). Ce résultat justifie l'attribution de la bande A au composé hydrogéné.

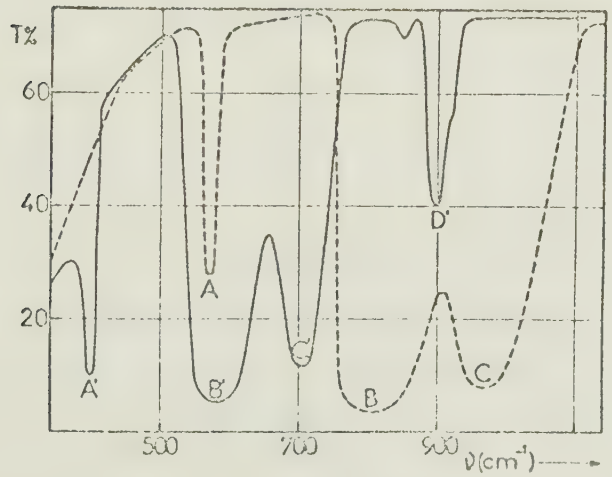


Figure 1

Spectre infrarouge de $Sr\,Cl_2:H^-$ à T = 78K

_ _ _ dopé avec de l'hydrogène

2. Evolution du spectre infrarouge par chauffage

Lorsqu'on effectue un recuit à T = 200°C du cristal trempé après dopage, on constate que le spectre infrarouge ne présente plus la bande A. Les centres U donnent naissance à d'autres composés hydrogénés dont la nature n'a pu être encore précisée. Par contre, lorsqu'on effectue un nouveau recuit à T = 500°C, la bande A réapparait. Les centres U ont été régénérés.

Cette évolution avec la température de recuit est importante car elle nous permet de préciser les conditions dans lesquelles on peut espérer observer la bande U.V. des centres U.

D - Etude des centres U par absorption optique

1. Corrélation avec le spectre infrarouge.

La forte absorption dans la partie U.V. du spectre d'un cristal qui vient d'être dopé rend l'attribution et l'analyse de la bande due aux centres U délicates. Lorsque la concentration en ions H^- est très faible, on observe une bande très intense au voisinage de 212 nm. Lorsque la concentration en ions H^- devient plus importante, la bande à 212 nm se trouve noyée dans le fond continu d'absorption U.V. et n'est pratiquement pas décelable. On observe alors une faible bande à λ = 233 nm que nous avions primitivement attribuée aux centres U (fig. 2). Afin de savoir de façon sûre laquelle de ces deux bandes est due aux ions H^-, nous avons effectué les mêmes recuits que ceux décrits lors de l'étude infrarouge.

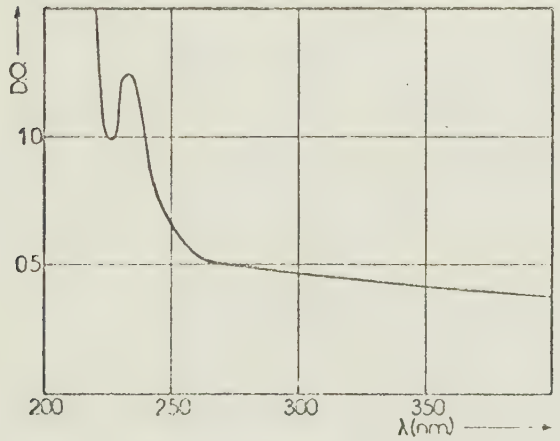


Figure 2

Spectre d'absorption optique de $SrCl_2:H^-$ (T = 20° C) moyennement dopé.

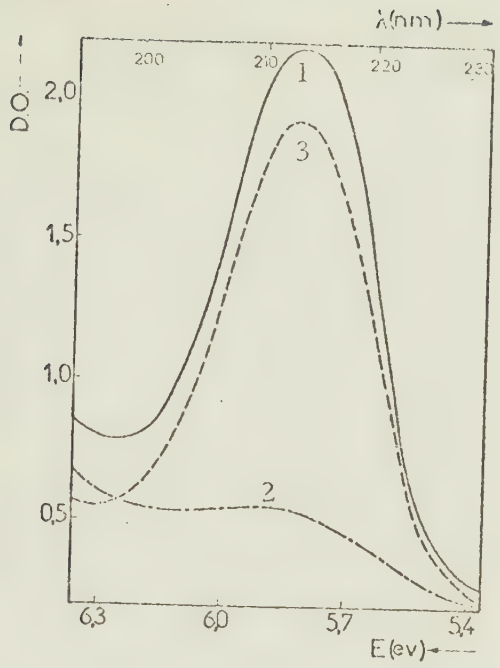


Figure 3

Spectres d'absorption U.V de Sr Cl_2 :H^-
(T = 78 K)
1. Après le dopage avec l'hydrogène
2. Après recuit à 200°C
3. Suivi d'un recuit à 500°C

Après un recuit à 200°C d'un cristal très faiblement dopé, le spectre U.V. ne présente plus de bandes (fig. 3) (il faut signaler que l'intensité de la bande à 233 nm est toujours très faible devant celle de la bande à 212 nm).

Après un nouveau recuit à 500°C, on constate que la bande à 212 nm est régénérée avec une intensité comparable à l'intensité initiale. Cette bande subit donc les mêmes évolutions que la bande due au mode localisé des centres U en absorption infrarouge. Nous devons l'attribuer aux centres U.

Par contre, la bande à 233 nm disparait dès le premier recuit. Nous pensons qu'elle est liée à une impureté, par exemple de l'oxygène sous une forme qui pourrait être O^{2-}, en accord avec les résultats R.P.E. que nous décrirons plus loin.

2. Etude de la bande ultraviolette des centres U

Nous avons analysé, en utilisant la méthode des moments[20], la forme de la bande d'absorption des centres U située à 212 nm dans la gamme de température 10 - 300 K. Cette analyse est assez délicate car de nombreuses difficultés apparaissent en ce qui concerne la ligne de base des spectres. La bande d'absorption étant située dans l'ultraviolet, le zéro d'absorption est très sensible aux états de surface du cristal, qui dépendent beaucoup de son hydratation superficielle. Ceci nous empêche d'employer

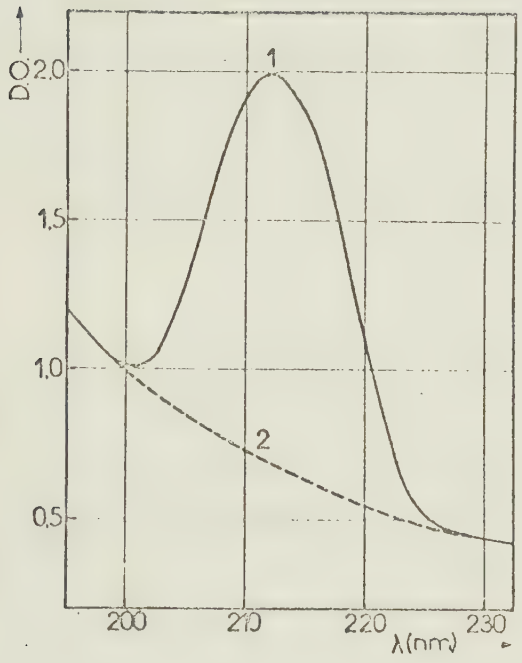


Figure 4

1. Spectre d'absorption U.V. de $SrCl_2 : H^-$ (T=78 K).
2. Ligne de base

la règle de Urbach* (21) qui permet à partir de points connus, de déterminer l'absorption intrinsèque d'un cristal à toutes les longueurs d'onde, quelle que soit la température. Le zéro d'absorption a donc été déterminé par interpolation en utilisant le critère suivant : les études d'absorption infrarouge ont montré qu'entre 4 et 300 K l'intensité des bandes dues aux centres U est constante. Nous avons donc fait l'hypothèse que la concentration des centres U ne varie pas avec la température, ou, ce qui revient au même, que le moment d'ordre 0, $\langle M_0 \rangle = \int \frac{D}{\nu} d\nu$ (où D est est la densité optique pour la fréquence ν) est indépendant de la température. Nous n'avons retenu, parmi les analyses réalisées, que celles qui satisfaisaient approximativement à ce critère. Les résultats sont indiqués fig. 5.

Le moment d'ordre 1, $\langle M_1 \rangle = \overline{\nu} = \frac{1}{\langle M_0 \rangle} \int \frac{D}{\nu} \nu \, d\nu$, qui représente le maximum de la courbe d'absorption (supposée symétrique) est

* Règle de Urbach - Voir en annexe -

sensiblement indépendant de la température. On trouve $\bar{\nu} = 5,84$ eV soit 212,3 nm. Comme dans le cas des halogénures alcalins[22], on constate que lorsqu'on remplace H^- par D^-, le maximum d'absorption subit un léger déplacement d'environ 0,02 eV vers les hautes énergies.

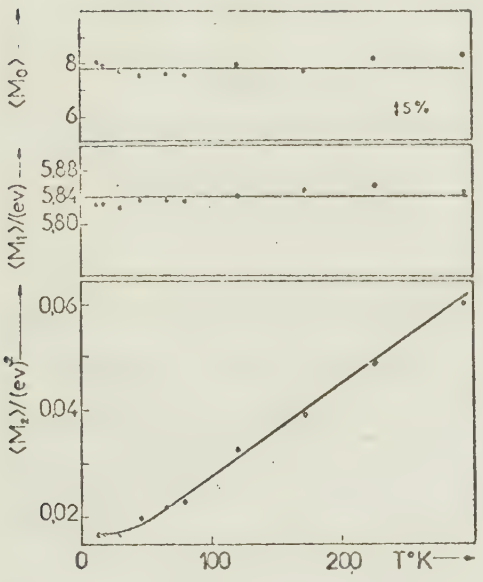


Figure 5

Variation des moments d'ordre 0, 1 et 2 de la bande U en fonction de la température

Le moment d'ordre 2, $\langle M_2 \rangle = \frac{1}{\langle M_0 \rangle} \int \frac{D}{\nu} (\nu - \bar{\nu})^2 \, d\nu$ caractérise la largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption. Lorsqu'on rend compte de l'interaction entre le centre U et les phonons du réseau à l'aide d'une fréquence effective $\hbar\omega_e$, son expression en fonction de la température s'écrit :

$$\langle M_2(T) \rangle = \langle M_2(0) \rangle \coth \frac{\hbar\omega_e}{2kT} \qquad [1]$$

avec

$$\langle M_2(0) \rangle = (\hbar\omega_e)^2 S \qquad [2]$$

où S représente le facteur de Huang-Rhys- (ou nombre moyen de phonons émis par relaxation dans l'état excité ou dans l'état fondamental, au cours d'une transition).

La courbe qui représente $\text{Arg coth} \frac{\langle M_2(T) \rangle}{\langle M_2(0) \rangle}$ en fonction de 1/T est alors une droite dont la pente est égale à $\frac{\hbar\omega_e}{2k}$.

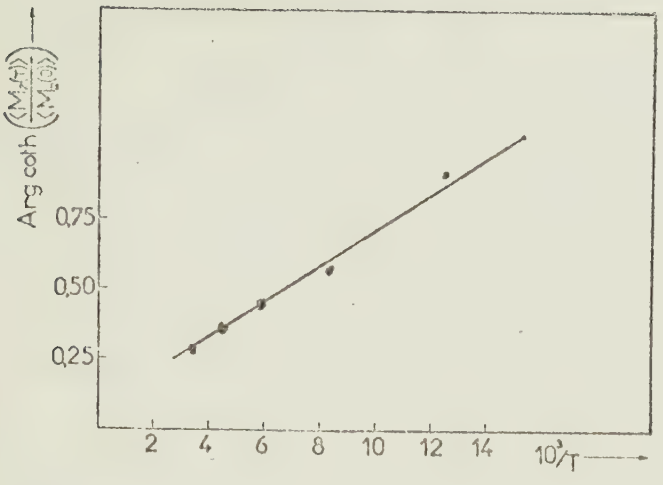


Figure 6

Arg coth $\langle M_2(T)\rangle / \langle M_2(0)\rangle$ en fonction de $1/T$

Expérimentalement, le second moment $\langle M_2(T)\rangle$ est bien représenté par la relation (1) (fig. 6). Il est ainsi possible de déterminer $\hbar\omega_e$ que nous avons trouvé égal à 93 cm^{-1}.

La droite représentée sur la figure 6 ne passe pas par l'origine. La loi qui décrit $\langle M_2\rangle$ en fonction de la température est donc trop simple. C'est pourquoi nous avons essayé de rendre compte de la courbe expérimentale à l'aide de deux hypothèses distinctes : l'une en supposant qu'il existe un élargissement dû à une déformation statique du réseau autour de H^-, l'autre en supposant une interaction avec un autre mode, de fréquence plus élevée, par exemple, le mode localisé du centre U à 570 cm^{-1}.

Nous avons donc :

1ère hypothèse : $\langle M_2(T)\rangle = A + B \coth \frac{93}{2kT}$

2ème hypothèse : $\langle M_2(T)\rangle = C \coth \frac{93}{2kT} + D \coth \frac{570}{2kT}$

La figure suivante compare ces deux essais :

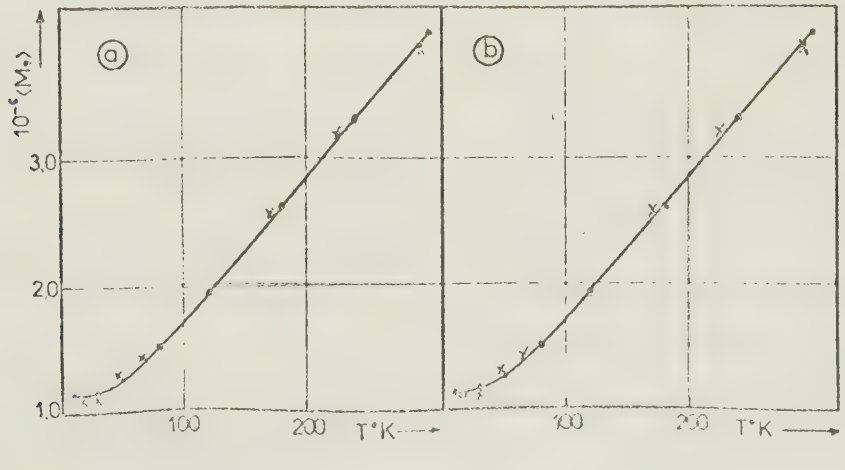


Figure 7

Comparaison des courbes expérimentales (x) et théoriques (•)

a) Avec la loi $\langle M_2\rangle = \left[0,33 + 0,81 \coth (93/2kT)\right] 10^6$

b) Avec la loi $\langle M_2\rangle = \left[0,80 \coth (93/2kT + 0,34 \coth (570/2kT)\right] 10^6$

Les deux courbes théoriques sont très proches toutes les deux de la courbe expérimentale et il n'est pas possible de déterminer laquelle des deux solutions est la meilleure.

La relation (2) nous permet de déterminer le facteur de Huang-Rhys S que nous avons trouvé égal à 130. Si l'on suppose que le coefficient S est le même pour l'état fondamental et pour l'état excité, l'écart entre la bande d'absorption et la bande d'émission est égal à $\Delta = 2 S \hbar \omega_e$ soit 3 eV environ. La bande d'émission, si elle existe, est donc prévue à $\lambda = 435$ nm.

La bande d'absorption des centres U dans $Sr Cl_2$ possède donc des propriétés semblables à celles des centres U dans les halogénures alcalins [22]. Une fréquence effective rend compte des variations du moment $\langle M_2 \rangle$ en fonction de la température et, nous le verrons plus tard, cette fréquence est presque égale à celle qui décrit les variations du second moment de la bande F dans $Sr Cl_2$. Le centre U se comporte bien dans l'état excité non relaxé, comme un centre F faiblement couplé à un atome d'hydrogène et très fortement couplé au réseau.

E - Etude de $Sr Cl_2 : H^-$ irradié aux rayons X à 78 K

1. Spectre d'absorption optique

Lorsqu'on irradie avec de la lumière ultraviolette [23] ou aux rayons X [24] des cristaux (halogénures alcalins ou fluorures alcalino-terreux) dopés avec des ions H^-, on obtient, en général, de l'hydrogène atomique et des centres F selon la réaction photo-chimique :

$$H^-_s \xrightarrow{h\nu} H^\circ + F$$

centre U $\qquad\qquad$ (U_2 ou U_3)

L'irradiation U.V. doit être effectuée dans la bande d'absorption des centres U. Dans le cas de $Sr Cl_2$ cette irradiation à basse température ne donne pas naissance à des centres F. (L'irradiation à 20°C ne peut être effectuée car les centres H° et U ne sont pas stables à cette température.

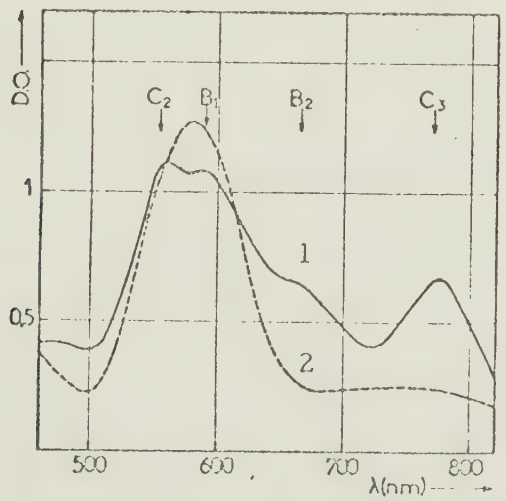


Figure 8

Spectres d'absorption optique de $Sr Cl_2 : H^-$ (T = 78 K)

1. après irradiation aux rayons X à 78 K

Au contraire, lorsqu'on irradie $Sr\ Cl_2 : H^-$ aux rayons X à 78 K, on observe un spectre d'absorption très analogue à celui que fournit $Sr\ Cl_2 : M^+$ irradié : il apparait deux bandes B_1 B_2 caractéristiques des centres F perturbés et un ensemble de bandes C que nous avons déjà attribué à des associations de centres F.

2. Etude du spectre R.P.E.

Le spectre obtenu est représenté sur le figure 9.

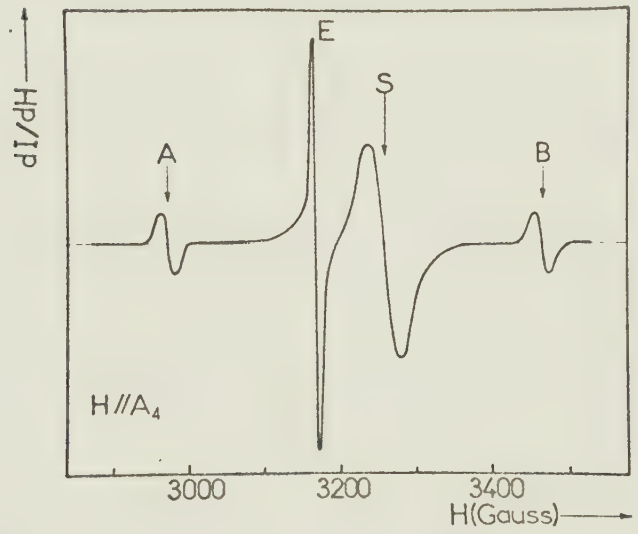


Figure 9

Spectre R.P.E. de $Sr\ Cl_2 : H^-$ irradié aux rayons X à T = 78 K $\vec{H} \parallel A_4$.

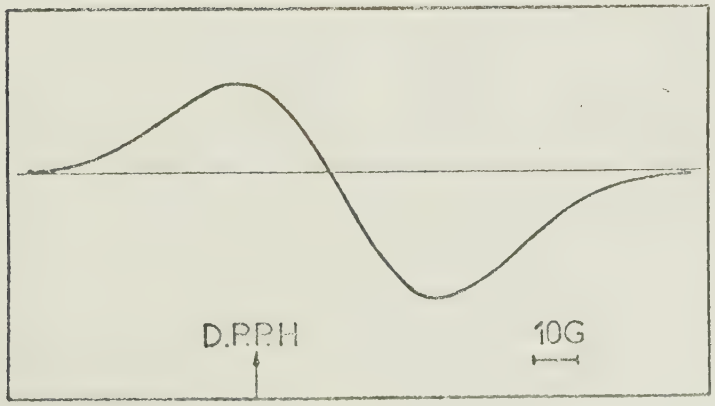


Figure 10

Raie "S" dans $Sr\ Cl_2 : H^-$ irradié aux rayons X à 78 K

Il comprend :

1°/- une raie "S" due à des centres F^* perturbés, dont les caractéristiques sont identiques à celle déjà observée dans des cristaux de $Sr\ Cl_2 : M^+$ (figure 10)

2°/ - deux raies A et B dues à des centres H° (U_2 ou U_3)

Elles sont distantes de 492 gauss dans le cas du composé hydrogéné. Si l'on remplace l'hydrogène par du deutérium, le spectre est composé de trois raies, mais la raie centrale se superpose à la raie S. La distance entre les raies extrêmes est 148 gauss.

En absence d'intéraction superhyperfine, le hamiltonien de spin de H° ou D° s'écrit :

$$\mathcal{H} = g \beta \vec{H} . \vec{S} - g_N \mu_N \vec{H} . \vec{I} + a \vec{I} . \vec{S}$$

avec I = 1/2 pour H° et 1 pour D° : spin nucléaire du noyau considéré.

β = magnéton de Bohr et μ_N le magnéton nucléaire.

L'écart entre les raies s'écrit donc :

$$\Delta H_{H^\circ} = \frac{a_{H^\circ}}{g \beta} = 492 \text{ gauss}$$

(l'atome d'hydrogène à l'état gazeux fournit un écart de 507 gauss).

$$\Delta H_{D^\circ} = \frac{a_{D^\circ}}{g \beta} = 74 \text{ gauss}$$

Un calcul de perturbation au 2ème ordre nous donne pour H° la valeur de g = 2,0029.

L'absence de structure sur les raies A et B nous empêche de préciser la position de H° dans le réseau. Deux cas sont possibles H° en substitution constitue le centre U_3 et H° en interstitiel constitue le centre U_2.

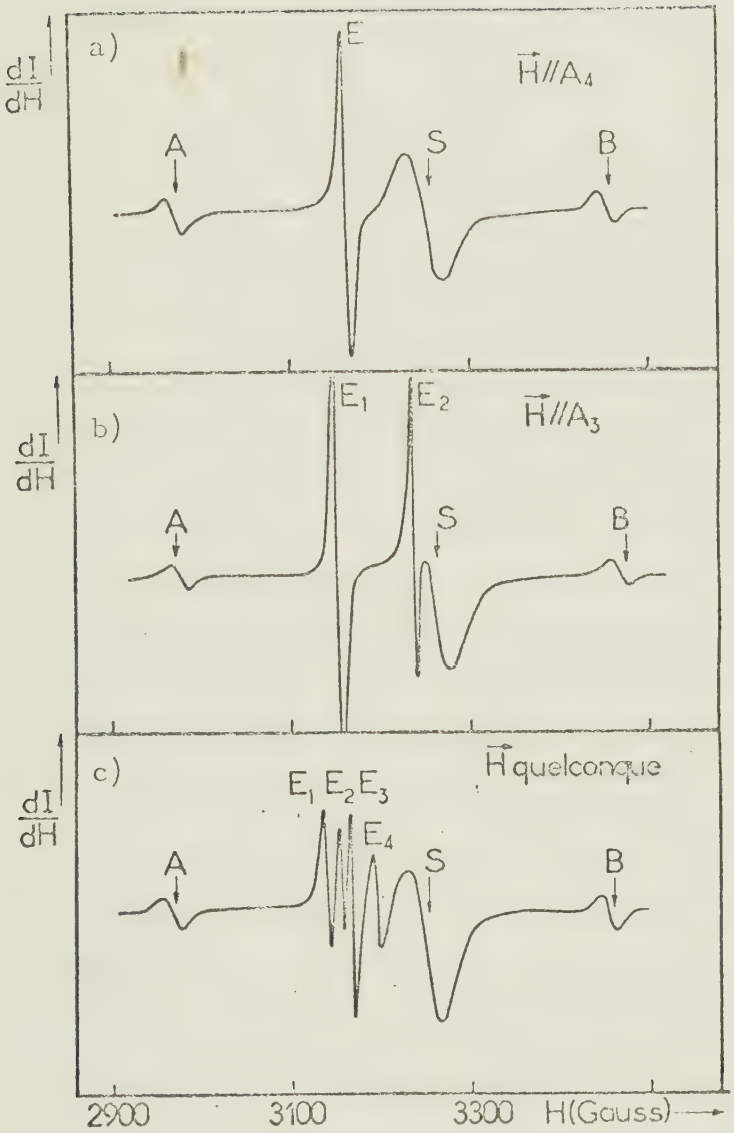


Figure 11

Spectre R.P.E. de $SrCl_2 : H^-$ irradié aux rayons X à 78 K

a) $\vec{H} // A_4$

b) $\vec{H} // A_3$

c) $\vec{H}$ quelconque

3°/Une raie E lorsque le champ magnétique statique est parallèle à une direction [100] du cristal.

Elle est due à une impureté de spin 1/2. Le spectre est très anisotrope. En effet, lorsque le champ magnétique statique est parallèle à une autre direction, on observe plusieurs raies comme le montre la figure ci-contre.

Lorsque $\vec{H} // A_4$: le spectre est composé d'une seule raie E.

Lorsque $\vec{H} // A_3$: on observe deux raies E_1 et E_2.

$\vec{H}$ quelconque : on observe 4 raies E_1, E_2, E_3 et E_4.

On peut interpréter ce résultat si l'on suppose que le centre possède la symétrie axiale autour de l'axe ternaire. Le hamiltonien de spin peut s'écrire :

$$\mathcal{H} = \beta \vec{H} [g] \vec{S}$$

où S = 1/2

et g prend la forme : $\begin{bmatrix} g_\perp & & \\ & g_\perp & \\ & & g_{//} \end{bmatrix}$

On a mesuré les valeurs suivantes pour g :

$g_{//} = 2,0020 \pm 0,001$

$g_\perp = 2,065 \pm 0,001$

Nous avons fait l'hypothèse, compte-tenu de la valeur des paramètres mesurés, que cette impureté parasite était O^-. L'oxygène introduit vraisemblablement au cours du dopage en ions H^-, peut jouer un rôle important dans la formation des centres F. Très récemment, cette hypothèse a été confirmée par de Siebenthal et Bill [25] qui ont introduit spécialement de l'oxygène dans $SrCl_2$ et ont observé après irradiation X un centre possédant les mêmes caractéristiques magnétiques et attribué à O^-.

Il est également possible d'effectuer l'irradiation aux rayons X à T = 78 K sur des cristaux qui ont subi les différents recuits décrits au début de ce chapitre. Sur un cristal qui vient d'être dopé, on obtient donc des centres F^*, H° et O^-. Sur le même cristal recuit à 200°C, l'irradiation aux rayons X à T = 78 K ne donne pas de résultats. On n'observe pas de spectre R.P.E.

Ceci confirme bien qu'après recuit à 200°C, les centres U sont éliminés. Enfin, sur le même cristal recuit à 500°C, on observe de nouveau les raies dues aux centres F^* et H°, par contre, la bande E est absente. L'impureté parasite O^- a été détruite (fig. 10).

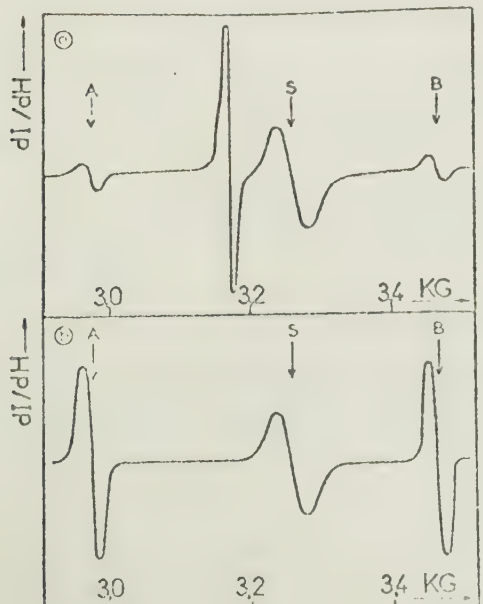


Figure 12

Spectre R.P.E. de $SrCl_2 : H^-$ irradié aux rayons X à 78 K
a) après dopage avec l'hydrogène
b) puis recuit à 500° C

D'autre part, on constate que le rapport des intensités des raies A ou B et S a fortement augmenté (environ d'un facteur 4). Ce résultat nous conduit à faire l'hypothèse que l'impureté parasite introduite au cours du dopage fournit des électrons au cours d'une irradiation aux rayons X.

Cette impureté contribue, après irradiation X, à la formation de centres F^* (cette expérience a été confirmée en absorption optique). Il pourrait s'agir de O^{2-} si l'on envisage le processus proposé par Tsal et Didyk [26] dans le cas des halogénures alcalins :

$$\square + O^{--}_{subs.} \xrightarrow{\text{rayons X}} O^- + \boxed{e}$$

lacune — centre F

L'impureté O^{2-} introduite dans $Sr\,Cl_2$ en substitution d'un ion Cl^- entraine la présence d'une lacune anionique (neutralité électrique) qui piège l'électron au cours de l'irradiation pour former un centre F^*. La perturbation du centre F peut naturellement être provoquée par l'oxygène.

Le problème qui se pose alors est l'interprétation de la symétrie axiale du centre O^- selon l'axe [111] du cristal. Des études récentes [27] ont été réalisées sur $CaF_2 : O^-$: l'ion O^- possède un état fondamental ^2P dont la dégénérescence orbitale n'est pas levée dans la symétrie T_d. On peut donc s'attendre à un effet Jahn Teller [28]. Dans le système $Ca\,F_2 : O^-$ il y a couplage avec les modes tétragonaux de vibration du réseau. Pour $Sr\,Cl_2 : O^-$ ce couplage peut se produire avec le mode trigonal Γ_5 qui, on le verra, lors des études de dichroïsme circulaire est prépondérant -(dans le cas du centre F)-.

Un autre modèle a été proposé par de Siebenthal et Bill [25]. Ces auteurs pensent que le rayon ionique de O^- est beaucoup plus petit que la lacune de Cl^- qu'il occupe et l'ion peut ainsi être décentré.

3. Etude R.P.E. après chauffage à 240 K d'un échantillon irradié à 78 K

Lorsqu'on réchauffe graduellement $Sr\,Cl_2 : H^-$ irradié aux rayons X à 78 K, des changements importants apparaissent en ce qui concerne le spectre R.P.E. lorsqu'on atteint une température d'environ 240 K.

- La raie "S" présente une structure hyperfine résolue. Le centre F^* se transforme en centre F pur. (Figure 13).

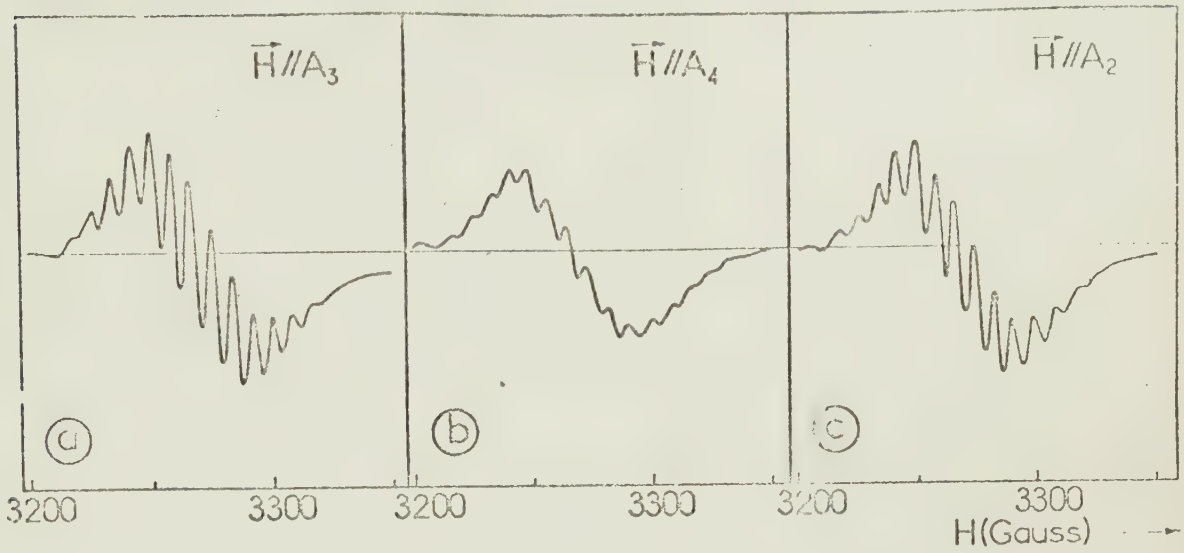


Figure 13

Spectre R.P.E. du centre F dans $SrCl_2$ (T = 78 K)
selon l'orientation du champ magnétique

a) $\vec{H} \parallel A_3$ b) $\vec{H} \parallel A_4$ c) $\vec{H} \parallel A_2$

- Les raies A et B présentent également une structure résolue lorsque le champ magnétique statique est parallèle à une direction [100] du cristal (figure 14 page suivante).

Par contre, lorsque le champ magnétique n'est pas parallèle à une direction [100] , la structure disparait. Nous avons déjà signalé que les noyaux de strontium possèdent un spin nucléaire nul dans la proportion de 93 %, et que l'on peut négliger les termes d'interaction hyperfine avec ces noyaux. Seuls les noyaux de chlore sont à considérer et la structure d'interpréte aisément si l'on suppose que le centre H° se trouve en position interstitielle dans le réseau. Il s'agit donc d'un centre U_2. Les 8 noyaux de chlore qui entourent l'hydrogène sont donc magnétiquement équivalents lorsque $\vec{H}$ est parallèle à une direction [100].

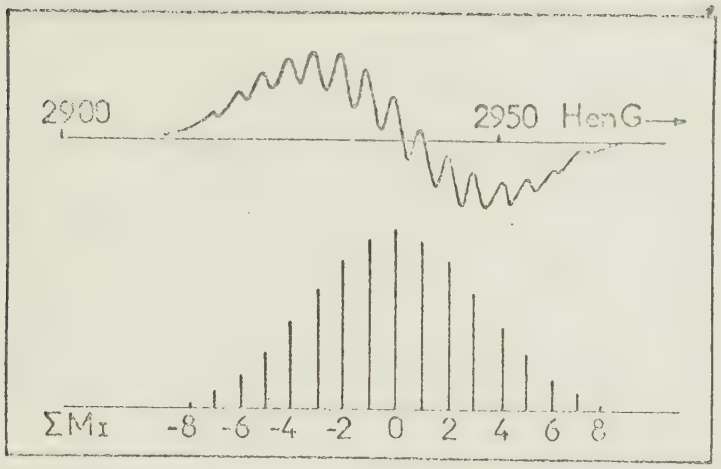


Figure 14

Spectre R.P.E. de $Sr Cl_2 : H^-$ irradié aux rayons X à 78 K

Raie A du centre U_2 (H_i°) (T = 240 K)

Lorsque $\vec{H}$ // [100], on devrait alors observer 25 raies dont les intensités sont les suivantes :

1 - 8 - 36 - 120 - 322 - 728 - 1428 - 2472 - 3823 - 5328 - 6728 - 7728 - 8092 - 7728 - ....

Seules les 15 raies les plus intense sont observées.

La constante superhyperfine mesurée est de 3,1 gauss elle est faible si l'on compare aux valeurs mesurées dans les halogénures alcalins[29] pour des distances comparables.

- Les raies E sont étroites (13,5 gauss pic-à-pic). A partir de 78 K, les raies diminuent d'intensité et disparaissent à T = 220 K environ. Par refroidissement, elles réapparaissent de nouveau. Nous n'avons pas étudié en détails la nature de ce phénomène.

F - Résumé des résultats

La bande U située à 212,3 nm possède des propriétés analogues à celles des centres U dans les halogénures alcalins. Le processus de formation des centres F à partir des ions H^- s'applique à $Sr Cl_2$ à condition d'irradier $Sr Cl_2 : H^-$ aux rayons X à basse température. Il n'est pas possible de déterminer le site des centres H° après l'irradiation mais on peut penser, par analogie aux résultats obtenus dans les fluorures alcalino-terreux[30], que ce site est substitutionnel. On aurait donc des centres U_3 (H_s°) qui, par chauffage à 240 K, donnent naissance à des centres U_2 (H_i°). Dans ce cas, à 78 K, le cristal ne contient pas de lacunes. Ce résultat expliquerait le fait qu'il faille utiliser des rayons X à la place de la lumière U.V., leur rôle étant précisément de créer des lacunes nécessaires à la formation des centres F.

G - Remarques

1. Conditions d'observation

L'observation du spectre R.P.E. du centre F pur ne peut se faire qu'avec une puissance hyperfréquence relativement faible (de 1 à 2 m W). En effet, chaque raie individuelle du centre F se sature facilement, contrairement à ce que l'on obtient pour la raie "S" après l'irradiation à basse température. Nous avons d'ailleurs représenté les courbes de saturation du centre F^* et du centre F pur. Nous pouvons constater que la courbe associée au centres F^* est caractéristique d'une raie élargie de façon inhomogène [31]. Par contre, la courbe de saturation associée à une raie individuelle du centre F pur, présente davantage les caractéristiques d'une raie élargie de façon homogène [31].

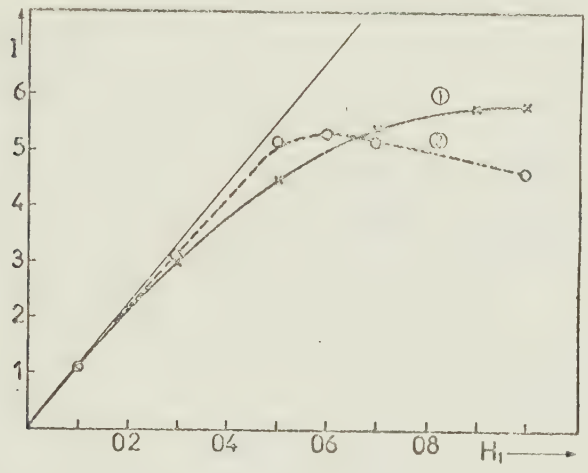


Figure 15

Intensité des raies R.P.E. du centre F dans $SrCl_2$ en fonction de la puissance du champ de radio-fréquence (unités arbitraires)

1. Raie "S" : centre F^*
2. Raie individuelle la plus intense du centre F pur.

2. Raie "S"

En ce qui concerne $SrCl_2 : H^-$, on sait que le dopage en ions H^- introduit des impuretés parasites. Dans le cas de $SrCl_2 : M^+$, le cation M^+ est naturellement une cause de perturbation. En dehors de l'interaction hyperfine de l'électron du centre F avec le noyau d'une impureté éventuelle, il faut noter qu'une simple distortion du réseau autour du centre F peut entrainer la non-résolution de la structure hyperfine par abaissement de symétrie (le modèle du centre F^* établi plus loin est en accord avec cet argument).

CHAPITRE V

ETUDE OPTIQUE DES CENTRES F^* PERTURBES

A - Introduction

Nous avons déjà montré (Chapitre III) qu'après irradiation de $Sr\,Cl_2 : M^+$ aux rayons X à T = 5 K, il apparait un spectre d'absorption constitué par deux bandes B_1 et B_2 dont les positions dépendent de la nature de l'impureté monovalente. En particulier, la différence d'énergie entre les maxima des bandes B_1 et B_2 est très sensible à la nature de l'impureté (Fig. 1).

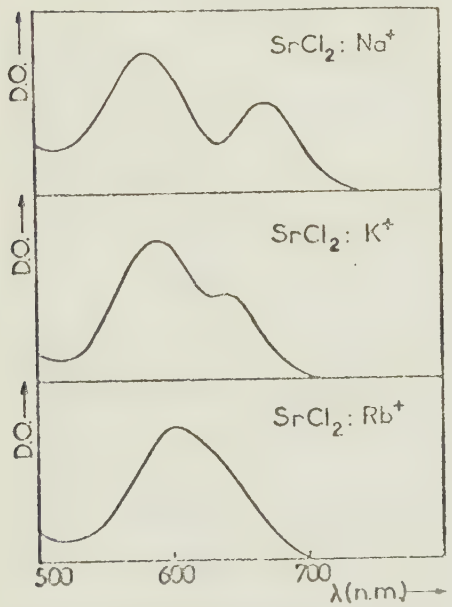


Figure 1

Bandes d'absorption B_1 et B_2 dues aux centres F^* dans $Sr\,Cl_2 : M^+$ (T = 5 K)

Les centres F possèdent dans $Sr\,Cl_2$ la symétrie T_d. On doit alors s'attendre à observer une seule bande d'absorption intense, résultant de la transition dipolaire entre le niveau singulet fondamental (A_1) et le niveau triplet orbital du premier état excité (T_2).

La présence de la double bande d'absorption, comme dans le cas des centres F_A dans les halogénures alcalins [32], conduit à supposer que la symétrie du centre est abaissée par la présence en son voisinage d'un cation dissous

dans la matrice cristalline. Afin de préciser la symétrie du centre F perturbé, nous avons utilisé la méthode classique [33] qui consiste à induire un dichroïsme dans les bandes B_1 et B_2 par un blanchiment sélectif en lumière polarisée.

B - Etude expérimentale du blanchiment des centres F^+

1. Choix de l'échantillon et de la température de blanchiment

L'étude expérimentale a été faite à l'aide d'un échantillon de $Sr\,Cl_2 : Na^+$ faiblement dopé. Deux raisons essentielles nous ont guidés dans un tel choix.

- C'est pour cette impureté que les bandes B_1 et B_2 sont les mieux résolues ($\lambda(B_1) = 583$ nm et $\lambda(B_2) = 670$ nm à 78 K) : des blanchiments sélectifs ont pu être effectués à l'aide des bandes passantes $\lambda_1 = 580 \pm 6,5$ nm et $\lambda_2 = 670 \pm 10$ nm.

- La concentration en impuretés doit être suffisamment faible pour que le blanchiment à 78 K dans les bandes B_1 et B_2 ne conduise pas à la formation d'associations de centres à électrons. De telles associations sont responsables en particulier de la bande C_2 ($\lambda = 542$ nm) qui se superpose à la bande B_1 ($\lambda = 583$ nm) et rend toute étude quantitative imprécise.

Nous avons effectivement vérifié le rôle de la concentration en impureté M^+ dans la formation des associations en utilisant $Sr\,Cl_2 : K^+$ (1/1000) et $Sr\,Cl_2 : K^+$ (1/10000) . Le blanchiment dans la double bande $B_1\,B_2$ à 78 K conduit dans le cas de $Sr\,Cl_2 : K^+$ (1/1000) à la formation d'associations alors que nous n'avons pas observé un tel processus dans le cas de $Sr\,Cl_2 : K^+$ (1/10000). Les chiffres indiqués entre parenthèses représentent la concentration de l'impureté qui se trouve dans $Sr\,Cl_2$ liquide avant l'obtention d'un monocristal ; ils ne fournissent que la valeur relative de la concentration d'une impureté donnée dans le monocristal. Nous avons vérifié que le coefficient de partage de Na^+ est bien inférieur à celui de K^+ et de Rb^+ . Il en résulte que des cristaux de $Sr\,Cl_2 : Na^+$ (1/1000) peuvent être utilisés dans les expériences de blanchiment.

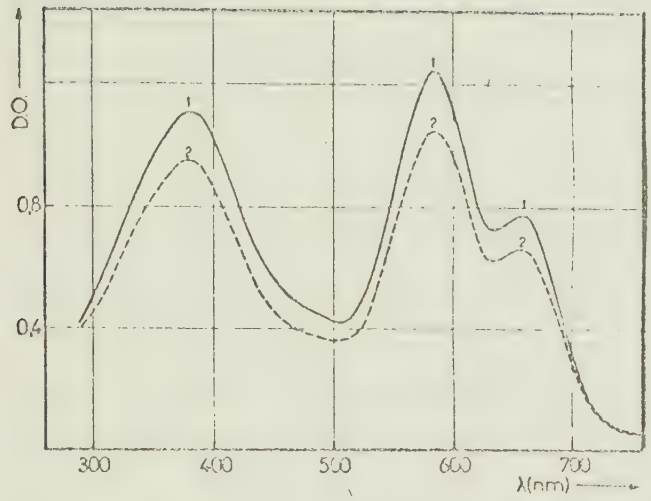


Figure 2

Spectre d'absorption optique de $SrCl_2 : Na^+$ 1/1000 à T = 78 K :

1. après irradiation aux rayons X à T = 78 K
2. après un blanchiment dans les bandes B_1 et B_2 à 78 K ($\vec{E}_b$ // [001])

Les études de blanchiment entre 4 et 78 K montrent que dans le cas de cristaux faiblement dopés, les résultats sont indépendants de la température. Pour des raisons de commodité, toutes les expériences décrites dans ce qui suit ont été faites à 78 K.

On observe simultanément le blanchiment des bandes B_1 et B_2 et une diminution d'intensité de la bande A due aux centres à trous positifs (type V_k (fig. 2)). Il faut toutefois signaler que les blanchiments dans les bandes B_1 et B_2 se produisent plus lentement à 4 K qu'à 78 K (environ 1,5 fois), ce qui montre que le processus de blanchiment est activé thermiquement.

Dans ce qui suit, nous représenterons par $\vec{E}_b$ le vecteur champ électrique du faisceau de blanchiment et par $\vec{E}_a$ celui du faisceau dont on étudie l'absorption optique. Nous noterons par $\vec{E}_{a//}$ et $\vec{E}_{a\perp}$ les champs électriques parallèle ou perpendiculaire au champ $\vec{E}_b$. Il leur correspondra des densités optiques $k_{//}$ et $k_\perp$ affectées de l'indice B_1 ou B_2 qui spécifient la bande à laquelle ils se rapportent.

Une lame dont les arêtes sont parallèles aux axes quaternaires du cristal nous a permis de réaliser les deux cas d'observation suivants, qui correspondent à une propagation du rayon lumineux suivant la direction [100] :

Cas a : $\vec{E}_b$ parallèle à [001] $\quad$ $\vec{E}_{a//}$: parallèle à [001]

$\vec{E}_{a\perp}$: parallèle à [010]

Cas b : $\vec{E}_b$ parallèle à [011] $\quad$ $\vec{E}_{a//}$: parallèle à [011]

$\vec{E}_{a\perp}$: parallèle à [0$\bar{1}$1]

2. Résultats expérimentaux

Cas d'observation a

Les variations des densités optiques $k_{//}(B_1)$, $k_{\perp}(B_1)$, $k_{//}(B_2)$ et $k_{\perp}(B_2)$ au cours du blanchiment des bandes B_1 et B_2 sont représentées fig. 3 :

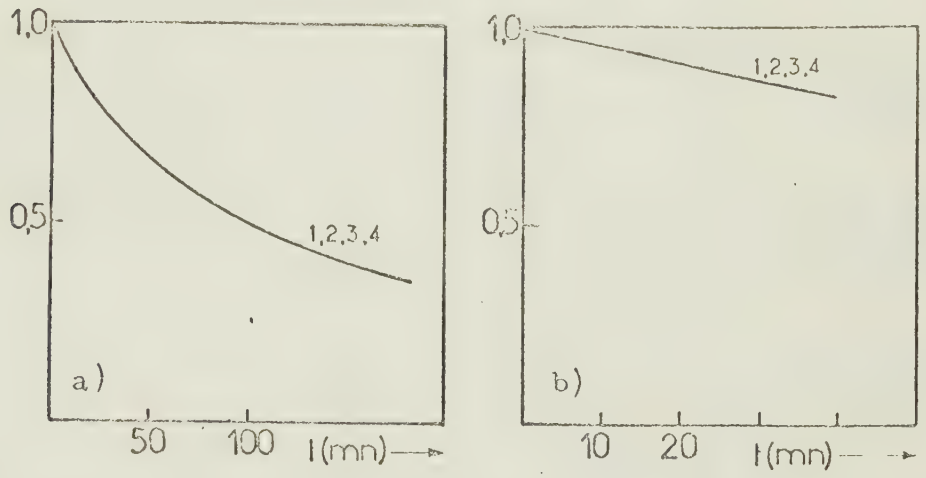


Figure 3

Variation des densités optiques relatives en fonction du temps de blanchiment à T = 78 K (densités optiques normalisées à l'unité pour t = 0)

a) Blanchiment de la bande B_1 ($\vec{E}_b$ // [001])

b) blanchiment de la bande B_2 ($\vec{E}_b$ // [001])

(1) $k_{//}(B_1)$; (2) $k_{\perp}(B_1)$; (3) $k_{//}(B_2)$; (4) $k_{\perp}(B_2)$

Aucun dichroïsme n'apparait au cours de ces blanchiments. Les densités optiques subissent toutes une diminution isotrope, tandis que l'intensité de la bande A diminue (Fig. 2), ce qui montre l'existence d'une recombinaison électron-trou. Les différentes configurations du centre F^* demeurent également peuplées au cours du blanchiment. Il en résulte que

les différentes orientations possibles pour la transition dipolaire électrique du centre F^* sont optiquement équivalentes par rapport aux axes quaternaires du cristal.

Cas d'observation b

Les variations des densités optiques $k_{//}(B_1)$ $k_{\perp}(B_1)$, $k_{//}(B_2)$ $k_{\perp}(B_2)$ au cours du blanchiment des bandes B_1 et B_2 sont représentées fig. 4 :

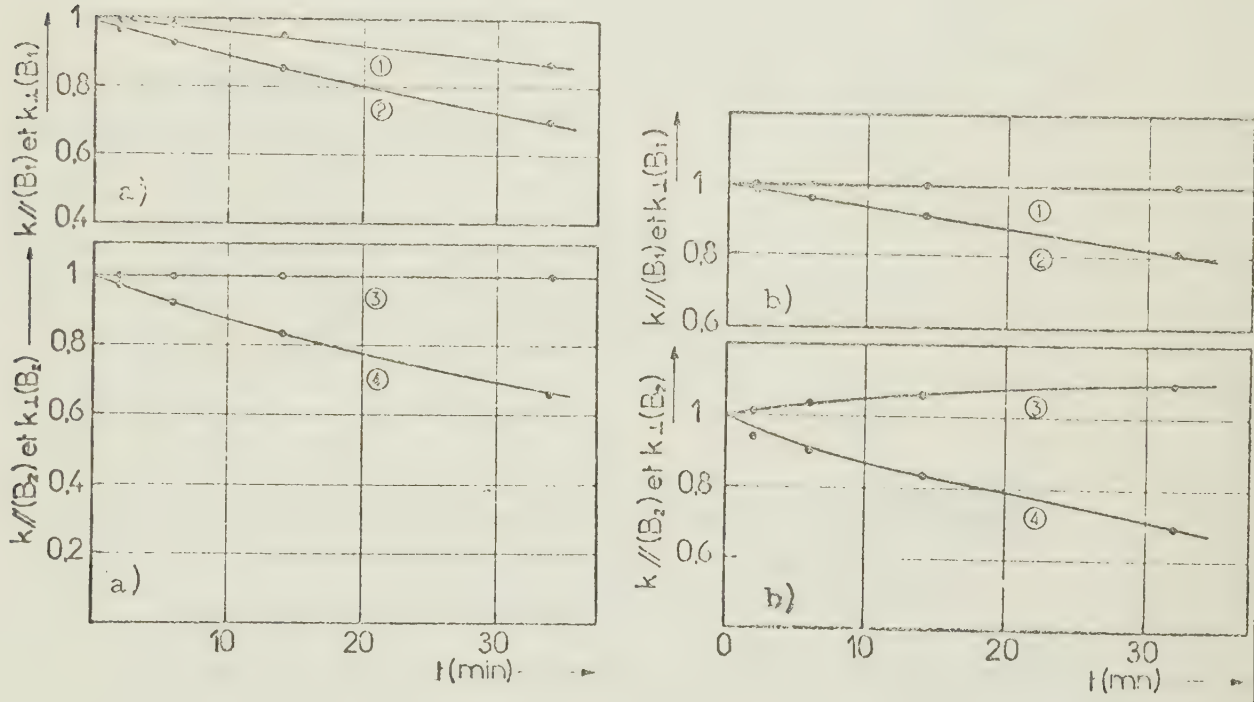


Figure 4

Variation des densités optiques relatives en fonction du temps de blanchiment à T = 78 K (densités optiques normalisées à l'unité pour t = 0)

a) Blanchiment de la bande B_1 ($\vec{E}_b$ // [011])

(1) $k_{\perp}(B_1)$ (2) $k_{//}(B_1)$

(3) $k_{//}(B_2)$ (4) $k_{\perp}(B_2)$

b) Blanchiment de la bande B_2 ($\vec{E}_b$ // [011])

(1) $k_{//}(B_1)$ (2) $k_{\perp}(B_1)$

(3) $k_{\perp}(B_2)$ (4) $k_{//}(B_2)$

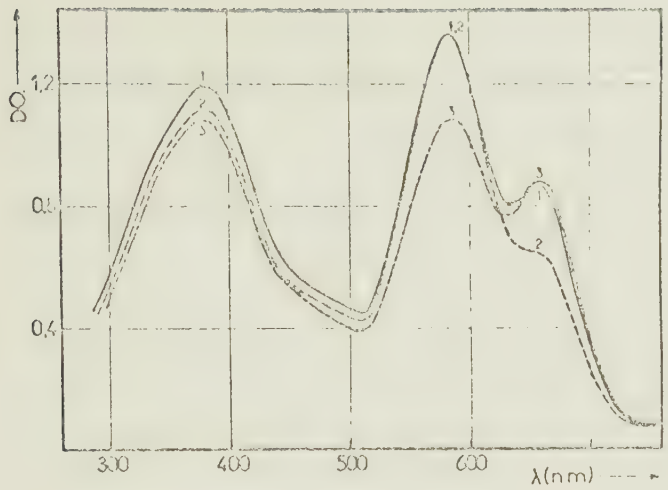


Figure 5

Spectre d'absorption optique de $SrCl_2 : Na^+$ 1/1000 à T = 78 K

1. après irradiation aux rayons X à 78 K

2 et 3 après un blanchiment dans la bande B_2 ($\vec{E}_b \parallel [011]$) :

2. ($\vec{E}_a \parallel \vec{E}_b$) ; 3. ($\vec{E}_a \perp \vec{E}_b$) .

Les résultats obtenus dans ce cas d'observation sont très différents des précédents:

Le dichroïsme induit par blanchiment dans les bandes B_1 et B_2 est très important (Fig. 5) Nous constatons, en général, une diminution des densités optiques Cependant, au cours du blanchiment dans la bande B_2 le coefficient $k_\perp (B_2)$ augmente.

C - Interprétation des résultats expérimentaux

1. Hypothèse sur la symétrie du centre F^*

Nous venons de remarquer qu'au cours des phénomènes de blanchiment, l'intensité d'une bande augmente. Au phénomène de recombinaison électron-trou, que met en évidence la diminution d'intensité de la bande A, se superpose donc un phénomène de réorientation.

Nous nous proposons de montrer que tous les résultats expérimentaux s'interprètent lorsqu'on suppose que le centre F^* possède la symétrie ternaire. Ceci revient à admettre, lorsqu'on fait l'hypothèse vraisemblable qu'un centre F est perturbé par un seul cation alcalin, que le centre et le cation alcalin sont situés sur un axe ternaire.

Centre F Centre F*

Figure 6

Répartition des niveaux d'énergie pour les centres F et F*

Dans cette hypothèse, le premier niveau excité, qui pour le centre F pur est un niveau triplet, se décompose en un singulet orbital et un doublet orbital, ce qui a pour effet de dédoubler la bande d'absorption.

Nous admettrons, en outre, que les transitions dipolaires des bandes B_1 et B_2 sont respectivement perpendiculaire et parallèle à l'axe ternaire. Cette hypothèse sera justifiée ultérieurement, lorsque nous rechercherons un modèle de centre F* .

Soit n_i le nombre de centres de la $i^{ème}$ configuration contenus dans l'unité de volume. Le phénomène de recombinaison provoque, pendant le temps dt, une variation $dn_i^{(1)}$ du nombre de centres qui peuplent cette configuration.

$$dn_i^{(1)} = - A\ n_i(t)\ .\ \cos^2\theta_i\ .\ D\ .\ dt \qquad [1]$$

où A est une constante qui contient la force d'oscillateur de la transition et l'intensité du flux lumineux incident, $n_i(t)$ représente la population de la $i^{ème}$ configuration à l'instant t , θ_i est l'angle entre $\vec{E}_b$ et la direction de la transition dipolaire relative à la $i^{éme}$ configuration ; D représente la probabilité pour qu'un centre à l'état excité se recombine avec un centre à trou positif.

De la même façon, on peut définir une relation semblable pour le processus de réorientation ; il provoque, pendant le temps dt , une variation $dn_i^{(2)}$ de centres peuplant la $i^{ème}$ configuration telle que :

$$dn_i^{(2)} = - A\ n_i(t)\ \cos^2\theta_i\ .\ R\ .\ dt \qquad [2]$$

où R représente la probabilité pour qu'un centre de la $i^{ème}$ configuration se retrouve dans une autre configuration. On affectera les coefficients A, R, D de l'indice 1 ou 2 selon que le blanchiment est effectué dans les bandes B_1 ou B_2.

Ces deux relations permettent d'obtenir $dn_i = dn_i^{(1)} + dn_i^{(2)}$ pendant le temps dt. Les résultats du calcul (effectué dans l'annexe 2) sont les suivants :

Cas d'observation a :

Les quatre configurations ont, au même instant, la même population n (t).

Au cours du blanchiment dans la bande B_1 :

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{2}{3} A_1 D_1 n(t) \qquad [3]$$

Au cours du blanchiment dans la bande B_2 :

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{1}{3} A_2 D_2 n(t) \qquad [4]$$

Cas d'observation b :

Après un certain temps de blanchiment, les configurations $[111]$ et $[\bar{1}11]$ possèdent la même population n (t). De même, les configurations $[1\bar{1}1]$ et $[11\bar{1}]$ possèdent la même population n' (t)

Les variations des populations de chaque configuration au cours du blanchiment des bandes B_1 et B_2 sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

	Blanchiment dans B_1	Blanchiment dans B_2
$[111]$ ou $[\bar{1}11]$	$\frac{9}{A_1}\frac{dn}{dt} = -(3D_1 + 2R_1) n(t) + 6R_1 n'(t)$	$\frac{9}{A_2}\frac{dn}{dt} = -(6D_2 + 4R_2) n(t)$
$[1\bar{1}1]$ ou $[11\bar{1}]$	$\frac{9}{A_2}\frac{dn'}{dt} = 2R_1 n(t) - (9D_1 + 6R_1) n'(t)$	$\frac{9}{A_2}\frac{dn'}{dt} = 4R_2 n(t)$

Tableau 1 : Variations des populations des différentes configurations au cours du blanchiment des bandes B_1 et B_2.

Les coefficients d'absorption K(t) associés à un maximum d'absorption sont fournis par l'expression :

$$K(t) = C \sum_i n_i(t) \cos^2 \varphi_i \qquad [5]$$

où C est un facteur constant caractéristique de la bande d'absorption ; $n_i(t)$ est la population de la $i^{ème}$ configuration au bout du temps t de blanchiment ; φ_i représente l'angle que fait le vecteur champ électrique du faisceau lumineux absorbé avec la direction de la transition dipolaire électrique.

En fait, nous travaillerons sur les coefficients d'absorption relatifs définis par la relation :

$$k(t) = \frac{K(t)}{K(0)} = \frac{\sum_i n_i(t) \cos^2 \varphi_i}{\sum_i n_i(0) \cos^2 \varphi_i} \qquad [6]$$

2. Cas a - Etude du blanchiment dans les bandes B_1 ou B_2

Les quatre configurations demeurant également peuplées, il est normal qu'aucun dichroïsme n'apparaisse au cours du blanchiment.

Les expériences de blanchiment dans les bandes B_1 et B_2 ont été faites sur des cristaux ayant sensiblement subi les mêmes irradiations. On constate bien, comme l'imposent les relations [3] et [4], que les centres F^* disparaissent plus rapidement lorsqu'on blanchit B_1 que lorsqu'on blanchit B_2.

3. Cas b - Etude du blanchiment dans la bande B_1

Les seules grandeurs qui peuvent s'exprimer simplement sont les dérivées des coefficients d'absorption au début du blanchiment. On trouve (voir annexe 2) :

$$\left(dk_{/\!/}(B_1)/dt\right)_{t=0} = -\frac{A_1}{18}\left[15 D_1 + 4 R_1\right] \qquad [7]$$

$$\left(dk_{/\!/}(B_2)/dt\right)_{t=0} = -\frac{2 A_1}{18}\left[3 D_1 - 4 R_1\right] \qquad [8]$$

$$(dk_{\perp}(B_1)/dt)_{t=0} = -\frac{A_1}{18}\left[9D_1 - 4R_1\right] \qquad [9]$$

$$(dk_{\perp}(B_2)/dt)_{t=0} = -\frac{2A_1}{18}\left[9D_1 + 4R_1\right] \qquad [10]$$

Ces relations se simplifient lorsqu'on constate (figure 4) que $(dk_{//}(B_2)/dt) \simeq 0$. Ceci impose entre les coefficients R_1 et D_1, responsables respectivement des phénomènes de réorientation et de recombinaison électron-trou, la relation $R_1 = 3/4\ D_1$. On trouve finalement :

$$(dk_{//}(B_1)/dt)_{t=0} = -A_1 D_1 \qquad [11]$$

$$(dk_{//}(B_2)/dt)_{t=0} = 0 \qquad [12]$$

$$(dk_{\perp}(B_1)/dt)_{t=0} = -\frac{1}{3} A_1 D_1 \qquad [13]$$

$$(dk_{\perp}(B_2)/dt)_{t=0} = -\frac{4}{3} A_1 D_1 \qquad [14]$$

On constate sur la figure 4 que ces relations sont bien qualitativement vérifiées et que $k_{\perp}(B_2)$ est bien le coefficient qui diminue le plus rapidement.

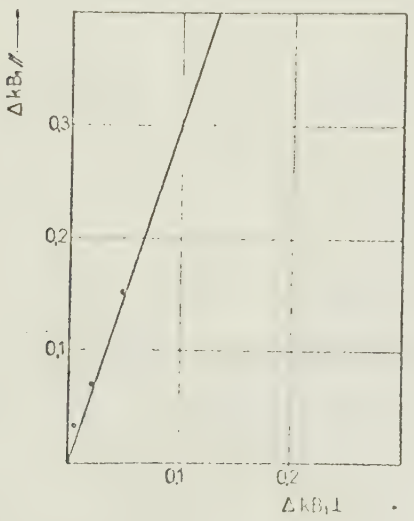


Figure 7

Variation de $k_{//}(B_1)$ en fonction de celle de $k_{\perp}(B_1)$ au cours du blanchiment de la bande B_1. $\vec{E}_b$ // [011]

Nous avons représenté figure 7 les variations de $k_{//}(B_1)$ en fonction de celle de $k_{\perp}(B_1)$. Dans un assez grand intervalle de blanchiment, on constate que la courbe représentant $\Delta k_{//}(B_1)$ en fonction de $\Delta k_{\perp}(B_1)$ est une droite de pente égale à 3. L'accord avec les relations établies est excellent.

4. Cas b - Etude du blanchiment de la bande B_2

Il est alors possible (voir annexe 2) d'établir des relations simples qui expriment les dérivées des coefficients d'absorption au bout d'un temps t de blanchiment. On trouve :

$$(dk_{/\!/}\ (B_1)\ /\ dt) = -\frac{A_2}{18}\ \frac{n(t)}{n(0)}\ \left[3\ D_2 - 4\ R_2\right] \qquad [15]$$

$$(dk_{\perp}\ (B_1)\ /\ dt) = -\frac{A_2}{18}\ \frac{n(t)}{n(0)}\ \left[9\ D_2 + 4\ R_2\right] \qquad [16]$$

$$(dk_{/\!/}\ (B_2)\ /\ dt) = -\frac{4\ A_2}{18}\ \frac{n(t)}{n(0)}\ \left[3\ D_2 + 2\ R_2\right] \qquad [17]$$

$$(dk_{\perp}\ (B_2)\ /\ dt) = \frac{8\ A_2}{18}\ \frac{n(t)}{n(0)}\ R_2 \qquad [18]$$

Là encore, ces relations se simplifient compte tenu du fait que $(dk_{/\!/}\ (B_1)\ /\ dt)$ est sensiblement nul, ce qui entraine la relation $R_2 = 3/4\ D_2$. Il était à peu près évident à priori que les coefficients R et D varieraient très peu avec la nature de la bande d'absorption blanchie et qu'on doit s'attendre à trouver $R_1 = R_2 = R$, $D_1 = D_2 = D$

On trouve finalement :

$$(dk_{/\!/}\ (B_1)\ /\ dt) \simeq 0 \qquad [19]$$

$$(dk_{/\!/}\ (B_2)\ /\ dt) = -A_2\ D_2\ \frac{n(t)}{n(0)} \qquad [20]$$

$$(dk_{\perp}\ (B_1)\ /\ dt) = -\frac{2}{3}\ A_2\ D_2\ \frac{n(t)}{n(0)} \qquad [21]$$

$$(dk_{\perp}\ (B_2)\ /\ dt) = -\frac{1}{3}\ A_2\ D_2\ \frac{n(t)}{n(0)} \qquad [22]$$

L'accord avec les résultats expérimentaux est excellent. On constate bien que $k_{\perp}\ (B_1)$ diminue moins rapidement que $k_{/\!/}\ (B_2)$ et que $k_{\perp}\ (B_2)$ augmente (figure 4)

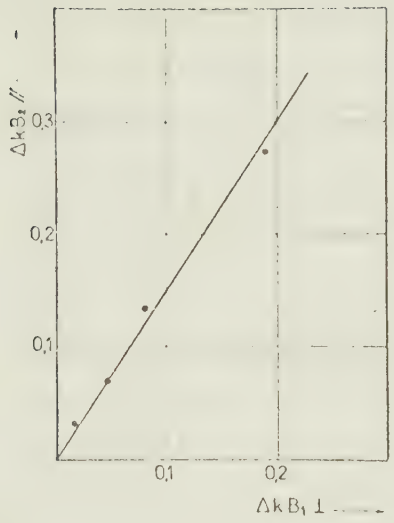


Figure 8

Variation de $k_{//}(B_2)$ en fonction de celle de $k_{\perp}(B_1)$ au cours du blanchiment de la bande B_2 - $\vec{E}_b$ // [011]

D'autre part, lorsqu'on trace la courbe représentant la variation de $k_{//}(B_2)$ en fonction de $k_{\perp}(B_1)$, on obtient une droite de pente 3/2 pendant toute la durée du blanchiment.

En définitive, les expériences de blanchiment justifient l'hypothèse que la double bande $B_1 + B_2$ est due à des centres F^* de symétrie ternaire.

D - Caractéristiques des bandes d'absorption des centres F^*

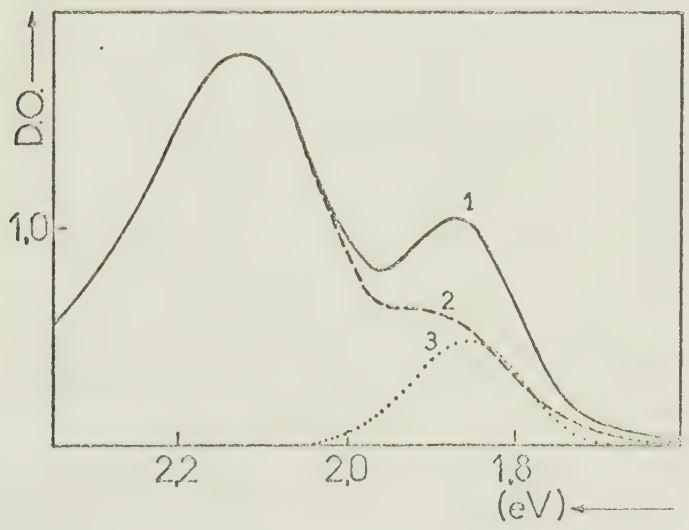


Figure 9

Spectre d'absorption optique de $SrCl_2:Na^+$ à 78 K

1. après irradiation aux rayons X à 78 K
2. après un blanchiment dans la bande B_2 ($\vec{E}_b$ // [011]) à 78 K - $\vec{E}_a$ // $\vec{E}_b$
3. différence des spectres 1 et 2.

L'étude du blanchiment des bandes d'absorption des centres F dans $SrCl_2:Na^+$ permet, en outre, de préciser les caractéristiques des bandes B_1 et B_2. En particulier, lorsqu'on blanchit la bande B_2 dans le cas d'observation b, on constate que la bande B_1 garde une intensité constante.

La différence entre les densités optiques avant et après blanchiment permet d'avoir la forme de la bande B_2. On constate que c'est une

courbe gaussienne dont le maximum à 78 K se trouve à $\lambda(B_2)$ = 669 nm et dont la largeur à mi-hauteur est 0,155 eV.

Compte tenu de ces résultats, il est possible de reconstituer le spectre d'absorption en supposant que la bande B_1 est gaussienne, que son maximum est $\lambda(B_1)$ = 583 nm et que sa largeur à mi-hauteur est 0,25 eV.

On constate alors que le rapport des aires des deux bandes B_1 et B_2 est environ 3,5 ; nous reviendrons sur ce résultat ultérieurement.

Dans le cas de $SrCl_2 : K^+$ et $SrCl_2 : Rb^+$, les deux bandes B_1 et B_2 empiètent trop l'une sur l'autre pour que des blanchiments sélectifs puissent être réalisés. Par contre, il est possible de reconstituer très correctement les spectres d'absorption dans l'hypothèse où les deux bandes B_1 et B_2 sont gaussiennes et gardent la même largeur que dans le système $SrCl_2 : Na^+$.

L'ensemble des valeurs des maxima d'absorption des bandes B_1 et B_2 auxquelles on aboutit à la suite des traitements qui viennent d'être indiqués se trouve dans le tableau ci-dessous :

Echantillon	Position de la bande B_1 (eV)	Position de la bande B_2 (eV)	E (eV)
$SrCl_2 : Na^+$	2,126 (583 nm)	1,856 (668 nm)	0,27
$SrCl_2 : K^+$	2,126 (583 nm)	1,926 (644 nm)	0,20
$SrCl_2 : Rb^+$	2,126 (583 nm)	2,026 (612 nm)	0,10

Tableau 2 : Caractéristiques des bandes B_1 et B_2 des centres F^*

E - Association des centres F

Lorsqu'à la température de l'azote liquide, on blanchit les centres F^* contenus dans un cristal où existe une concentration assez forte de cation monovalent, un phénomène nouveau se superpose à ceux

qui viennent d'être décrits. Il apparait un système de 4 bandes C dont nous avons indiqué antérieurement les positions (Chapitre III, page 21).

Le même système de bandes apparait, quelle que soit la concentration du dopant, lorsqu'on porte le cristal à des températures supérieures à celle de l'azote liquide.

L'hypothèse la plus raisonnable est qu'il se produit des associations de centres F. Des expériences de blanchiment [34], nous ont permis de montrer que l'on peut rendre compte du spectre d'absorption optique en supposant qu'il se forme des centres M perturbés par la présence en leur voisinage d'un cation monovalent.

o

o o

o

CHAPITRE VI

ETUDE DE LA BANDE D'ABSORPTION DU CENTRE F

A - Méthodes expérimentales et appareillage utilisés

Notre travail a porté, d'une part, sur l'étude de l'évolution de la bande d'absorption en fonction de la température et, d'autre part, sur le dichroïsme circulaire magnétique (D.C.M.) et le dichroïsme linéaire sous contrainte (D.L.C.) de cette bande d'absorption. Il est ainsi possible d'obtenir des renseignements sur l'état excité du centre F et d'étudier l'interaction de ce centre avec le réseau.

Les centres F ont été obtenus, pour l'absorption optique et le dichroïsme circulaire magnétique à partir de $Sr\,Cl_2 : H^-$ par irradiation aux rayons X à 78 K. Les études de dichroïsme linéaire sous contrainte exigent que la concentration en centres dans l'échantillon soit uniforme ; nous avons donc dû, pour cette étude, irradier les cristaux aux rayons γ .

Nous avons déjà indiqué qu'il est nécessaire, pour obtenir des centres F purs, de réchauffer le cristal irradié jusqu'à 240 K environ. Ceci a été la cause de nombreuses difficultés expérimentales. En effet, les cryostats utilisés pour les irradiations X ou γ sont ceux qui ont été décrits dans le chapitre II ; le refroidissement de l'échantillon s'effectue par conduction. Leur autonomie est de quelques heures. Par contre, les cryostats utilisés en D.C.M. et en D.L.C. sont des cryostats à courant de gaz (azote ou hélium) [35] et ne peuvent pas être déplacés. Il a donc été nécessaire d'effectuer un transfert de l'échantillon de l'un à l'autre des cryostats. Cette opération implique naturellement un réchauffement du cristal à la température ambiante. Au cours de cette opération, que

nous sommes arrivés à effectuer très rapidement (3 mn environ), des centres F disparaissent et le coefficient d'absorption final est de l'ordre de 0,3 mm^{-1} .

Trois échantillons différents ont été utilisés, deux d'entre eux (échantillons 1 et 2) possédaient la même concentration en centres F, mais le troisième était plus dopé (échantillon 3). Nous avons également vérifié que les caractéristiques du spectre d'absorption étaient analogues avant et après le transfert d'un cryostat à l'autre (l'opération occasionnant seulement une perte de centres F , donc une diminution de la densité optique).

Les études d'absorption optique ont été effectuées à l'aide d'un Cary 14 R. Le D.C.M. et le D.L.C. ont été mesurés sur des montages utilisant un modulateur de lumière photoélastique et une détection synchrone [36,37].

Le D.C.M. a été mesuré sur les échantillons 1 et 2 dans la gamme de température 6 à 30 K avec un champ magnétique de 8,3 kG fourni par un électro-aimant tandis qu'il a été effectué sur l'échantillon 3 entre 10 à 200 K en utilisant un aimant supraconducteur. Dans ce dernier cas, il n'a pas été possible de mesurer l'absorption simultanément et nous avons supposé qu'à T = 10 K, le rapport du D.C.M. et de l'absorption était le même que pour les échantillons 1 et 2.

En ce qui concerne le D.L.C., il a été mesuré simultanément avec l'absorption. Pour chaque expérience, nous avons vérifié la linéarité du dichroïsme avec la contrainte, nos résultats ont été rapportés à une contrainte de 100 kg /cm^2.

B - Propriétés générales de la bande F

Le centre F est situé dans un site de symétrie T_d et la bande F est attribuée à la transition électronique $\Gamma_1 \longrightarrow \Gamma_5$.

Le système est décrit par un hamiltonien total qui peut se décomposer en une somme de plusieurs termes : l'hamiltonien qui décrit l'électron du centre F, celui qui décrit le réseau, celui qui décrit l'interaction

électron-réseau, etc... Ce problème est complexe en raison du grand nombre d'électrons et de noyaux à considérer et l'on doit avoir recours à un certain nombre d'approximations.

Nous envisageons, pour l'étude de la bande d'absorption des centres F, deux modèles : d'une part, le modèle du diagramme des configurations [38], d'autre part, l'analyse introduite par Henry, Schnatterly et Slichter (H.S.S.) [39] qui consiste à appliquer la méthode des moments à l'étude de la dégénérescence électronique dans les spectres optiques. La méthode H.S.S. permet, en outre, d'interpréter le dichroïsme induit par l'application d'une perturbation (champ magnétique, contrainte, champ électrique).

C - Modèle du diagramme des configurations

1. Rappel du modèle

On se place dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer [40] : on suppose que les noyaux, en raison de leur masse, se déplacent beaucoup plus lentement que les électrons. Ceci revient à déterminer les niveaux d'énergie électroniques en supposant fixe la position des noyaux. On traite ensuite le problème du mouvement des noyaux dans l'approximation harmonique.

On adopte un point de vue quasi-moléculaire en supposant que le centre F n'est couplé qu'avec les cations les plus proches voisins, et l'on admet qu'en première approximation, le système constitué par ces cations ne possède qu'un seul mode de vibration, décrit par une coordonnée normale Q correspondant à un mode total symétrique. Cette coordonnée normale, appelée coordonnée de configuration, est une mesure des élongations des cations voisins.

Compte tenu de ces approximations, lorsqu'on se place dans le cas du couplage linéaire, les courbes qui représentent les énergie de l'état

fondamental et de l'état excité sont des paraboles de même forme dont les minima correspondent à des valeurs différentes de Q (Figure 1). Les lignes horizontales représentent les niveaux vibrationnels et la pulsation du centre dans l'état fondamental est égale à celle du centre dans l'état excité. On montre qu'on peut mesurer l'écart entre Q_0 Q'_0 par l'intermédiaire d'un facteur S ou facteur Huang-Rhys qui caractérise le couplage entre l'électron et le réseau. La largeur à mi-hauteur H de la bande d'absorption est une fonction de la température[41] :

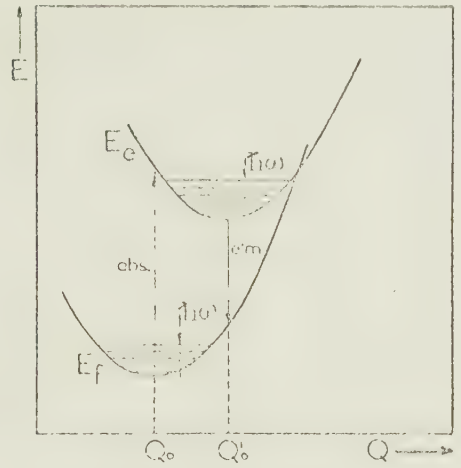


Figure 1

Diagramme des configurations dans le cas du couplage linéaire

$$H(T) = H_0 \left(\coth \frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^{1/2} \qquad [1]$$

avec $H_0 = H(T = 0)$

et dans le cas d'une courbe gaussienne :

$$S = \left(\frac{H_0}{2,36\,\hbar\omega}\right)^2 \qquad [2]$$

b) Etude expérimentale de la bande F

Le maximum de la bande F est situé à $\lambda = 580$ nm (2,13 eV). Sa forme est approximativement gaussienne. Sur la figure 2a, page suivante, on a superposé la courbe expérimentale et une courbe gaussienne ayant même maximum et même largeur à mi-hauteur.

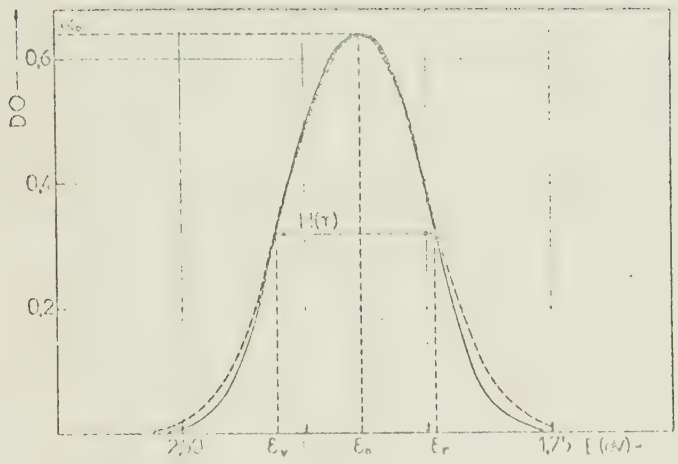


Figure 2 a

Bande d'absorption des centres F dans $SrCl_2$ à 78 K

—— Courbe expérimentale

– – – Courbe gaussienne calculée

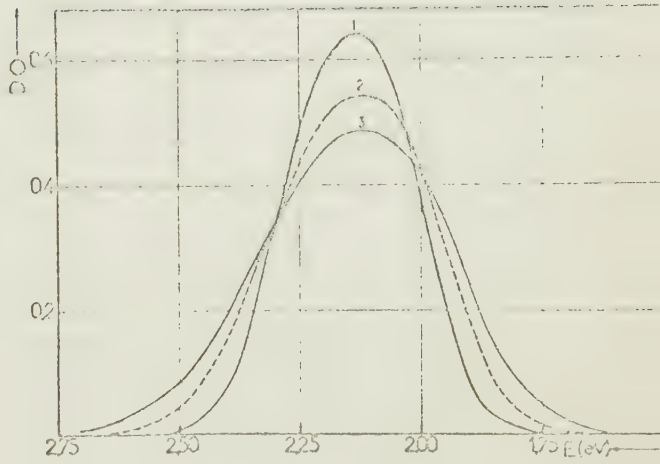


Figure 2 b

Evolution avec la température

1) $T_1 = 100$ K 2) $T_2 = 171$ K

3) $T_3 = 227$ K

Nous avons appelé ε_0 la position du sommet du maximum d'absorption et H (T) la largeur à mi-hauteur (ε_v - ε_r) à la température T.

La figure 2 b représente les spectres obtenus à différentes températures et on peut déjà constater que, contrairement à la bande d'absorption des centres F dans les halogénures alcalins [42] la position du maximum ne varie pas de façon sensible avec la température. Nous avons d'ailleurs indiqué dans le tableau page suivante les paramètres obtenus à différentes températures.

T en K	$\mathcal{E}_0$ (eV)	α_0 densité optique maximum	$\mathcal{E}_r$ (eV)	$\mathcal{E}_v$ (eV)	$H(T) = \mathcal{E}_v - \mathcal{E}_r$	$\frac{10^3}{T}$
13,6	2,13	0,40	2,02	2,275	0,255	73,52
103	2,14	0,32	1,983	2,305	0,322	9,70
138	2,125	0,294	1,96	2,318	0,358	7,24
171	2,125	0,271	1,938	2,338	0,400	5,84
202	2,13	0,255	1,918	2,353	0,435	4,95
228	2,13	0,243	1,90	2,368	0,468	4,38

Tableau 1 : Valeur des paramètres de la bande F dans $SrCl_2$ en fonction de la température : $H = \mathcal{E}_v - \mathcal{E}_r$ = largeur à mi hauteur

$\mathcal{E}_0$: position du sommet au maximum d'absorption

Il est possible de tracer la droite qui représente Arg coth $(\frac{H}{H_0})^2$ en fonction de $\frac{1}{T}$ dont la pente nous fournit $\frac{\hbar\omega}{2k}$ (d'après l'équation 5), il suffit de prendre $H_0 = H$ (13 K). Cette courbe est représentée sur la figure 3.

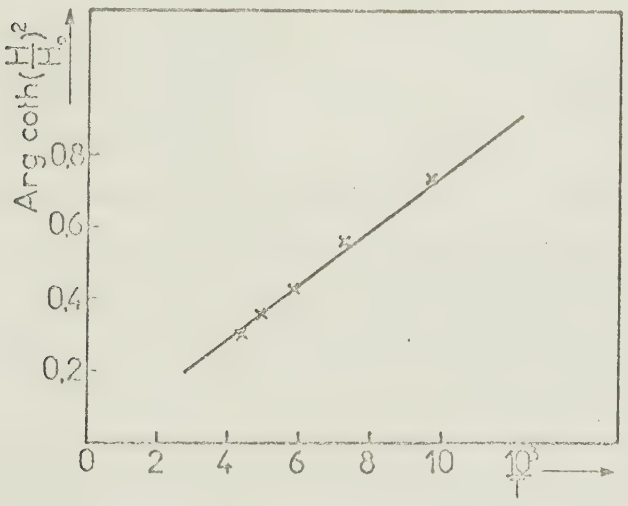


Figure 3

Arg coth $(\frac{H(T)}{H(0)})^2$ en fonction de $\frac{1}{T}$

Dans ces conditions, nous avons déterminé $\hbar\omega$ et nous avons trouvé

$\hbar\omega = 104\ cm^{-1}$

ce qui permet de trouver le facteur S de Huang-Rhys approximativement égal à 60. Cette détermination est imprécise du fait que les points expérimentaux sont assez dispersés ; il est difficile de trouver la pente exacte de la droite.

Le facteur S représente le rapport de l'aire de la raie sans phonon à celle de la bande d'absorption donnée par e^{-S} (41). Dans notre cas, e^{-S} est pratiquement nul et la raie sans phonon n'est évidemment pas observable.

Le principal intérêt du facteur S est de prévoir la position de la bande d'émission de fluorescence. Celle-ci est en effet séparée de la bande d'absorption d'une quantité $\Delta = 2 S \hbar\omega$. Dans $Sr Cl_2$, le facteur S est très important en comparaison de celui du centre F dans K Cl par exemple où le facteur S est égal à 28 (43). Ceci implique que dans le cas du centre F dans $Sr Cl_2$ les deux paraboles du diagramme des configurations soient très écartées. Elles peuvent donc se croiser entrainant une desexcitation non radiative du système.

Néanmoins, on peut calculer la position théorique de la bande d'émission :

$$E_{ém.} = 2,13 - 2 S \hbar\omega = 2,13 - 1,55 = 0,58 \text{ eV.}$$

soit 2 100 nm environ.

La détection de la bande de fluorescence à cette longueur d'onde est loin d'être évidente et ce problème n'a pas été résolu complétement à ce jour *.

Comme nous l'avons déjà signalé, la position du maximum d'absorption semble indépendante de la température. On sait que la variation d'énergie de la bande F, en fonction de la température, peut avoir deux causes essentielles : d'une part, la dilatation du réseau, d'autre part, un couplage non linéaire entre l'électron du centre F et le réseau. Mais, on sait que dans $Sr Cl_2$ le paramètre de maille qui est égal à 6,97 Å à T = 300 K a été mesuré à T = 78 K par Linkoaho et coll (44) qui ont trouvé 6,94 Å. La variation du parmètre de maille est donc très faible, ce qui veut dire que l'on doit éliminer l'argument de deux effets qui se compensent. L'hypothèse du couplage linéaire est donc une bonne approximation et nous

---

* Dans le cas de $Ca F_2$, la bande d'émission de fluorescence du centre F n'a pas été observée (45). Des expériences préliminaires que nous venons de réaliser au laboratoire (46), nous ont néanmoins permis de déterminer l'ordre de grandeur de sa position. Nous avons trouvé 815 nm.

verrons qu'elle permet de faire l'analyse de la bande d'absorption par la méthode H.S.S.

D - La méthode de Henry, Schnatterly et Slichter

1) Le modèle

Le système constitué par le centre F et le réseau qui l'entoure est décrit par le hamiltonien :

$$H = H_E(\vec{r}) + H_R(Q) + H_{ER}(\vec{r}, Q) + H_{SO}(\vec{r}, S) + H_p(\vec{r}, S) \qquad [3]$$

où $\vec{r}$ représente la position de l'électron, S son spin et Q l'ensemble des coordonnées normales du réseau.

On choisit comme hamiltonien non perturbé :

$$H_0 = H_E(\vec{r}) + H_R(Q)$$

où $H_E(\vec{r})$ est le hamiltonien du centre F en négligeant le couplage spin-orbite et quand le réseau est fixé à Q = 0, position d'équilibre des ions du réseau pour l'état fondamental du centre F.

$H_R(Q)$ est le hamiltonien du réseau traité dans l'hypothèse harmonique.

$H' = H_{ER}(\vec{r}, Q) + H_{SO}(\vec{r}, S)$ représente le hamiltonien de perturbation du système.

$H_{ER}(\vec{r}, Q)$ est l'interaction électron-réseau qui réajuste la position d'équilibre des ions entourant le centre F quand celui-ci se trouve dans un état excité. Dans ce calcul, on lui impose d'être linéaire en Q, coordonnée normale. C'est l'hypothèse du couplage linéaire.

$H_{SO}(\vec{r}, S)$ représente l'interaction spin-orbite.

$H_p(\vec{r}, S)$ dépend de la perturbation extérieure. S'il s'agit d'un champ magnétique dirigé suivant $\vec{Oz}$:

$$H_p = \beta H L_z + 2 \beta H S_z$$

et dans le cas d'une contrainte uniaxiale :

$$H_p = \sum_{\alpha a} A_{\alpha a}(\vec{r}) F_{\alpha a}$$

En effet, les contraintes appliquées peuvent s'exprimer sous une somme de composantes $F_{\alpha a}$ qui se transforment comme les vecteurs de base des représentations irréductibles du groupe de symétrie du système.

Dans ce calcul, effectué par Henry et al [39], on fait l'approximation que la perturbation apportée au système ne couple que des états d'un même multiplet orbital. Les états propres du système s'expriment alors simplement comme des produits d'un état électronique, d'un état de spin et d'un état vibrationnel.

Dans la symétrie T_d, le premier état excité est un état Γ_5 que l'interaction spin-orbite décompose en un doublet Γ_7 et un quadruplet Γ_8 séparés par une énergie Δ prise positive lorsque Γ_8 se trouve au-dessus de Γ_7.

Une réduction de symétrie de O_h à T_d n'introduit pas de changement dans la dégénérescence des niveaux électroniques qui nous intéressent. Les modes de vibration qui interviennent dans le couplage électron-réseau sont Γ_1, Γ_3 et Γ_5 (au lieu de Γ_1^+, Γ_3^+ et Γ_5^+) si bien que l'analyse faite par Henry et al [39] dans le cas des halogénures alcalins s'applique ici.

2. Définition des moments

Les moments ont déjà été définis (Chapitre IV, page 44). Nous rappelerons que le moment d'ordre n de la courbe d'absorption s'écrit :

$$\langle M_n \rangle = \frac{1}{\langle M_0 \rangle} \int \frac{D}{\nu} (\nu - \bar{\nu})^n \, d\nu \qquad [4]$$

avec $$\langle M_0 \rangle = \int \frac{D}{\nu} \, d\nu \qquad [5]$$

et $$\langle M_1 \rangle = \bar{\nu} = \frac{1}{\langle M_0 \rangle} \int \frac{D}{\nu} \nu \, d\nu \qquad [6]$$

Dans le cas des courbes de dichroïsme, nous avons :

$$\langle \Delta M_n \rangle = \frac{1}{\langle M_0 \rangle} \int \frac{\Delta D}{\nu} (\nu - \bar{\nu})^n \, d\nu \qquad [7]$$

où ΔD représente le dichroïsme circulaire (ou linéaire) exprimé en unités de densité optique normalisée à 1 gauss (ou 1 kp/mm^2).

3. Extraction des paramètres à partir du calcul des moments

- Moments de la courbe d'absorption

Le moment d'ordre 0, $\langle M_0 \rangle$ qui représente l'aire de la courbe d'absorption, est indépendant de la température.

Le moment d'ordre 1, $\langle M_1 \rangle$, barycentre de la courbe d'absorption est égal à l'énergie de la transition électronique pour la position d'équilibre du niveau fondamental. Il est indépendant de la température.

Le moment d'ordre 2, $\langle M_2 \rangle$, relié à la largeur à mi-hauteur se met sous une forme faisant apparaître les différentes contributions à l'élargissement de la courbe d'absorption.

$$\langle M_2 \rangle = \langle M_2 \rangle_1 + \langle M_2 \rangle_3 + \langle M_2 \rangle_5 + \langle M_2 \rangle_{SO} \quad [8]$$

où $\langle M_2 \rangle_i$ représente la contribution du mode Γ_i de vibration du réseau et $\langle M_2 \rangle_{SO}$ celle de l'interaction spin-orbite. On montre que $\langle M_2 \rangle_{SO} = \frac{2}{9} \Delta^2$. Le moment d'ordre 2 varie en fonction de la température et peut s'exprimer en fonction des fréquences de vibration du réseau. Nous avons pour chaque mode :

$$\langle M_2 \rangle_i = \alpha_i \coth \frac{\hbar \omega_i}{2 k T} \quad [9]$$

où α_i est relié au paramètre de couplage dynamique électron-réseau.

- Moments des courbes de dichroïsme circulaire magnétique

Le champ magnétique est appliqué au système dans la direction z et on mesure la différence entre l'absorption pour une polarisation circulaire droite et pour une polarisation circulaire gauche, la lumière se propageant selon la direction z.

On aboutit aux résultats suivants :

$$\langle \Delta M_0 \rangle = 0 \qquad [10]$$

$$\langle \Delta M_1 \rangle_{D.C.M.} = 2 \left[g_{orb} \left(\beta H + \frac{2}{3} \Delta \langle Sz \rangle \right) \right. \qquad [11]$$

où g_{orb} est l'élément de matrice $i \langle \varphi, x | Lz | \varphi, y \rangle$

$|\varphi, x\rangle$ et $|\varphi, y\rangle$ sont les fonctions d'onde orbitales du centre F dans l'état Γ_5 qui se transforment comme x et y sous l'action des opérations de symétrie du groupe T_d.

$$\langle Sz \rangle = - \frac{1}{2} \frac{\beta H}{kT} \text{ lorsque } \frac{\beta H}{kT} \ll 1$$

D'autre part on peut calculer le rapport $\frac{\langle \Delta M_3 \rangle}{\langle \Delta M_1 \rangle}$:

$$\frac{1}{3} \frac{\langle \Delta M_3 \rangle}{\langle \Delta M_1 \rangle} = \langle M_2 \rangle_1 + \frac{1}{2} (\langle M_2 \rangle_3 + \langle M_2 \rangle_5 + \langle M_2 \rangle_{SO}) \qquad [12]$$

Elle permet, en la combinant à l'expression [8] de séparer la contribution des modes totalement symétriques et des modes non totalement symétriques.

- Moments des courbes de dichroïsme linéaire sous contrainte

Lorsqu'on applique une contrainte selon la direction [100], on obtient :

$$\frac{1}{3} \left(\frac{\langle \Delta M_3 \rangle}{\langle \Delta M_1 \rangle} \right)_{[100]} = \langle M_2 \rangle_1 + \langle M_2 \rangle_3 + \frac{1}{2} \langle M_2 \rangle_5 + \frac{1}{2} \langle M_2 \rangle_{SO} \qquad [13]$$

et selon la direction [110] :

$$\frac{1}{3} \left(\frac{\langle \Delta M_3 \rangle}{\langle \Delta M_1 \rangle} \right)_{[110]} = \langle M_2 \rangle_1 + \frac{1}{2} \langle M_2 \rangle_3 + \frac{5}{6} \langle M_2 \rangle_5 + \frac{1}{2} \langle M_2 \rangle_{SO} \qquad [14]$$

En combinant les équations [8], [12], [13], et [14], il est possible de séparer la contribution de chaque mode de vibration.

4. Etude de la bande d'absorption par la méthode de Gerry, Schneider et Stickler

L'analyse de la bande d'absorption a donc été faite à l'aide des moments. La figure 11 représente la variation des moments d'ordre 0, 1 et 2 en fonction de la température entre 13 et 200 K.

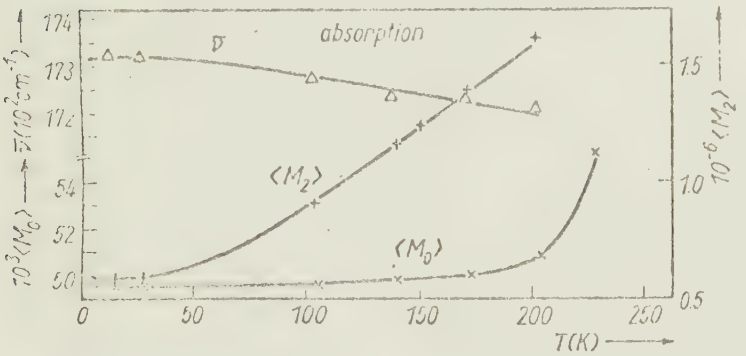


Figure 4

Variation des moments 0, 1 et 2 de la bande F en fonction de la température

On constate :

- le moment d'ordre 0 $\langle M_0 \rangle$, augmente légèrement à partir de T = 200 K. Ceci montre que lorsqu'on maintient assez longtemps le cristal à cette température, la concentration des centres F augmente légérement. Les mesures n'ont donc été prises en considération qu'au-dessous de cette température.

- Le moment $\langle M_1 \rangle$ varie très légèrement avec la température et cette variation est bien décrite par la loi :

$$\langle M_1 \rangle = \bar{\bar{\nu}} = \nu_0 + \delta$$

$$\bar{\bar{\nu}} = 17\,389 - 72 \coth \frac{100}{kT} \text{ en cm}^{-1} \qquad [15]$$

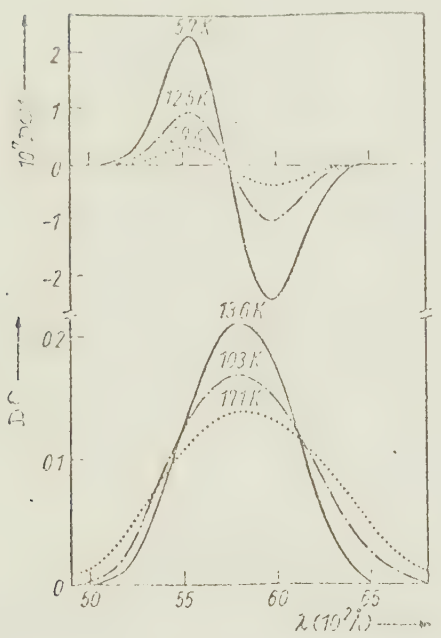
δ représente l'influence de termes non linéaires mais il faut remarquer qu'elle est très faible, puisque pour une valeur de ν_0 égale à 17 389 cm^{-1}, δ varie de 72 à 136 cm^{-1} quand la température varie de 10 à 200 K.

En ce qui concerne le moment $\langle M_2 \rangle$, les différentes contributions (équation 8) ne peuvent être déterminées qu'à partir des moments des courbes de D.C.M. et de D.L.C. que nous allons voir maintenant.

5. Résultats expérimentaux du dichroïsme circulaire magnéti
et du dichroïsme linéaire sous contrainte.

Nous représentons d'abord les courbes de dichroïsme obtenues ainsi que les courbes d'absorption à diverses températures.

a)



b)

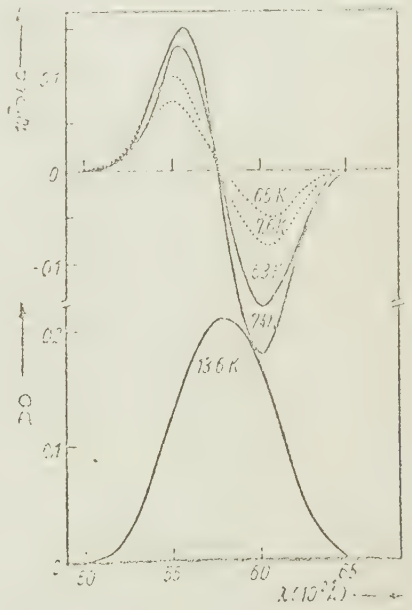


Figure 5

Centre F dans $SrCl_2$

a) Courbes d'absorption et de D.C.M. à différentes températures (le dichroïsme est normalisé à 1 G)

b) Courbes d'absorption et de D.L. à différentes températures (le dichroïsme a été obtenu avec une contrainte de 100 kg/cm^2 selon [100] (——) ou [110] (·····)).

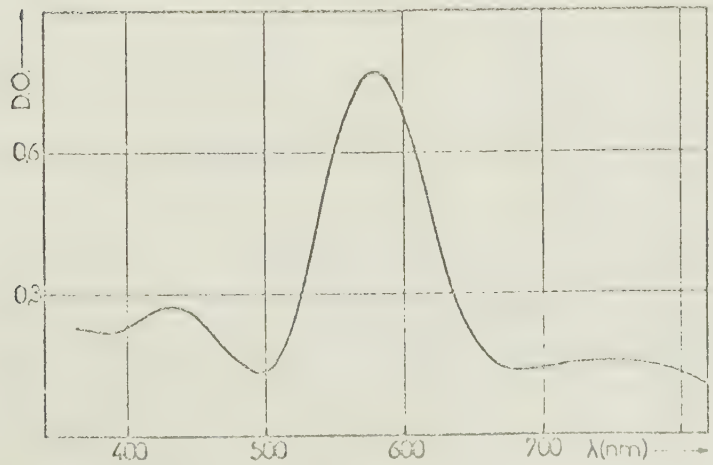


Figure 6

Spectre d'absorption optique du centre F dans $SrCl_2$ à 78 K - bande F et bande "K"

Une bande d'absorption très faible située à 4 300 Å apparait simultanément avec la bande F (fig.

Elle peut être considérée comme l'équivalente de la bande K observée da les halogénures

alcalins. Sa force d'oscillateur $\mathcal{D}_K$ est égale à 0,16 $\mathcal{D}_{Li}$.

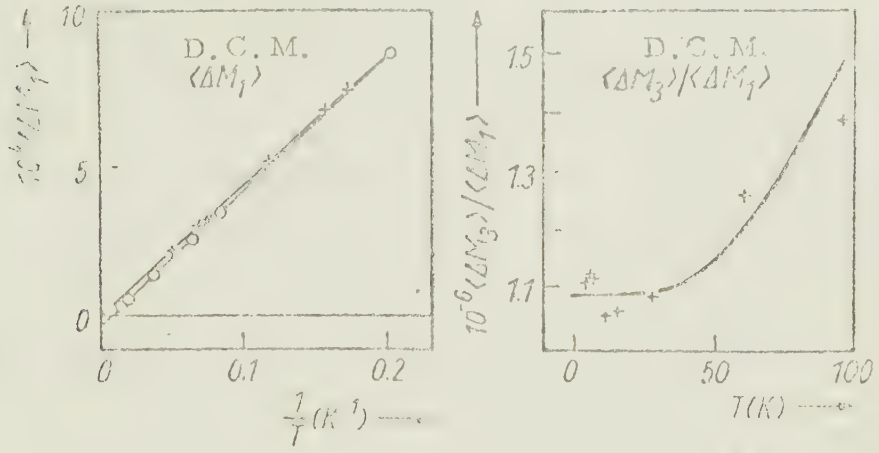


Figure 7

Dichroïsme circulaire magnétique. Variation de $\langle \Delta M_1 \rangle$ et de $(\langle \Delta M_3 \rangle / \langle \Delta M_1 \rangle)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ et T respectivement. (normalisé à 1 G)

La variation de $\langle \Delta M_1 \rangle$ nous permet de déterminer Δ, énergie spin-orbite et le facteur g_{orb} d'après l'expression [11].

Le tableau ci-dessous nous donne les valeurs obtenues pour les différents échantillons étudiés.

	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3
Δ (cm^{-1})	- 98	- 100	- 103
g_{orb}	+ 0,01 ± 0,1	- 0,06 ± 0,1	- 0,33 ± 0,1

Tableau 2 : Valeurs expérimentales de Δ et g_{orb}.

On constate que la valeur de g_{orb} obtenue pour l'échantillon 3 est nettement inférieure aux autres. On l'a vu, cet échantillon était plus concentré en centres F mais l'origine de cette différence n'apparait pas clairement.

Le rapport $\langle \Delta M_3 \rangle / \langle \Delta M_1 \rangle_{D.C.M.}$, dont la variation est représentée sur la figure 7, nous donne, d'après l'équation [12] une combinaison des différentes contributions à l'élargissement de la courbe d'absorption. Il est donc possible, comme dans le cas de l'absorption, de déterminer une fréquence effective. Nous avons trouvé 130 cm^{-1}. L'équation [12] associée à l'équation [8] , permet, en outre, de séparer la contribution des modes totalement symétriques et non totalement symétriques.

Nous avons résumé les résultats dans le tableau ci-dessous dans l'hypothèse où les modes non totalement symétriques se réduisent à une seule fréquence :

$\langle M_2 \rangle_1$ $(cm^{-1})^2$	$T < 20\,K$: $0,132.10^6$ $T = 90\,K$: $0,136.10^6$	$\alpha_1 = 0,133.10^6$ $\hbar\omega_1 = 170\ cm^{-1}$
$\langle M_2 \rangle_{3+}$ $\langle M_2 \rangle_5$	$T < 20\,K$: $0,45.10^6$ $T = 90\,K$: $0,69.10^6$	$\alpha_3 + \alpha_5 = 0,45.10^6$ $\hbar\omega_3 = \hbar\omega_5 = 98\ cm^{-1}$

Tableau 3 : Contributions des différents modes de vibration (déterminées à partir des expériences d'absorption et de dichroïsme circulaire magnétique).

Sur la page suivante, nous avons représenté les courbes obtenues lors de l'application d'une contrainte respectivement sur les directions [100] et [110] .

Figure 8

Dichroïsme linéaire sous contrainte. Variation de $\langle \Delta M_3 \rangle / \langle \Delta M_1 \rangle$ et de $\langle \Delta M_1 \rangle$ en fonction de T par application d'une contrainte selon [110] ou [100] (normalisées à 1 kp/mm^2).

D'après les équations [13] et [14] combinées aux relations [12] et [8], on obtient la contribution de tous les modes:

$\langle M_2 \rangle_1$	$(0 \pm 0,03)\ 10^6$	
$\langle M_2 \rangle_3$	T < 20 K $0,16.10^6$ T = 63 K $0,28.10^6$	$\alpha_3 = 0,16.10^6$ $\hbar\omega_3 = 57\ cm^{-1}$
$\langle M_2 \rangle_5$	T < 20 K $0,44.10^6$ T = 63 K $0,56.10^6$	$\alpha_5 = 0,44.10^6$ $\hbar\omega_5 = 88\ cm^{-1}$

Tableau 4 : Contributions des divers modes de vibration

(déterminées à partir des expériences d'absorption, de D.C.M. et de D.L.C

Nous obtenons des valeurs compatibles avec celles déjà obtenues avec les expériences de D.C.M., malgré les natures différentes des perturbations appliquées.

6. Corrections éventuelles

Nous avons mis en évidence, par le calcul des moments de la courbe d'absorption, un terme non linéaire dans la variation du moment $\langle M_1 \rangle$, que l'on a exprimé par $\overline{\nu} = \nu_0 + \delta$. Le problème qui se pose est celui de l'importance de l'interaction électron-réseau quadratique et l'interaction spin-orbite au 2ème ordre.

Le déplacement de la fréquence moyenne de la transition avec la température peut être dû à deux effets. D'une part, la dilatation thermique a pour résultat de déplacer la bande d'absorption vers les faibles énergies. Nous avons vu que cet effet peut être considéré comme négligeable. D'autre part, des termes d'ordre supérieur peuvent intervenir dans le hamiltonien d'interaction électron-réseau.

Des termes de correction ont été calculés par Osborne et Stephens [47]. Ils donnent lieu à des expressions assez compliquées qui ne seront pas développées ici. Néanmoins, on peut montrer que dans le cas de $Sr\,Cl_2$, les conséquences essentielles sont les suivantes :

pour l'absorption et le D.C.M.

- Δ et g_{orb} ne sont pas modifiés.

- $\langle M_2 \rangle$ et $\langle M_3 \rangle$ sont affectés mais jusqu'à T = 100 K, la correction que l'on doit apporter est inférieure à 2 %.

7. Discussion des résultats

Les études que nous venons de décrire en ce qui concerne la bande d'absorption du centre F, le D.C.M. et le D.L.C. nous ont permis de déterminer un certain nombre de paramètres en conservant l'état excité du centre F et le couplage avec le réseau dans le cas d'une symétrie T_d.

On peut remarquer que la valeur de l'énergie spin-orbite Δ a une valeur voisine de celle relative aux centres F dans les halogénures alcalins [48]. Par contre, la valeur de g_{orb} est totalement différente puisqu'elle est nulle ou même négative. Un tel résultat est à rapprocher de celui obtenu dans le cas du centre F^+ dans Ca 0, F dans Sr 0, F dans Ba Cl [49].

Le facteur g_{orb} a déjà été défini par l'élément de matrice :

$$g_{orb} = i \langle \varphi, x \mid Lz \mid \varphi, y \rangle$$

Lorsque les fonctions $|\varphi, x\rangle$ et $|\varphi, y\rangle$ sont choisies de telle sorte que seule la partie sphérique du potentiel ne subsiste, soit $|\varphi, x\rangle = |p_x\rangle$ et $|\varphi, y\rangle = |p_y\rangle$, il est facile de montrer que $g_{orb} = 1$.

En fait, g_{orb} est rarement égal à 1 car les fonctions $|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$ doivent être orthogonalisées aux orbitales des ions voisins [50]. Mais en aucun cas, on n'aboutit à un tel blocage du moment orbital comme nous le verrons dans le prochain chapitre.

Une autre cause réside dans le fait que la symétrie du centre F est T_d. Si l'on veut tenir compte de termes anisotropes dans le développement du potentiel, il faut choisir des fonctions d'essai, décrivant les états du centre F, plus compliquées. Pour l'état excité du centre F par exemple, il suffit qu'elles aient la symétrie Γ_5. Dans le cas du centre F dans $Ca F_2$ [51], les fonctions d'onde ont été définies de la façon suivante.

$$\left| \Psi \Gamma_5 \right\rangle_x = (1 - D^2)^{1/2} \, |p_x\rangle + D \, |d_{yz}\rangle$$

où $|p_x\rangle = R(r) \, |x\rangle$ et $|d_{yz}\rangle = R'(r) \, |yz\rangle$

$R(r)$ et $R'(r)$ constituent les parties radiales de la fonction d'onde, dans ce cas, on trouve $g_{orb} = 1 - 2D^2$.

Nous voyons donc que selon la valeur de D, il est possible de réduire considérablement g_{orb}. Il faudrait, pour l'annuler, une valeur de D égale à 0,75.

Ce mélange de fonctions sera discuté plus tard, dans le chapitre suivant, (calcul des fonctions d'onde des centres F purs), mais il est possible de tester cette interprétation en mesurant le dichroïsme de la bande F sous champ électrique [51] . C'est ce que l'on appelle l'effet Stark et il permet de mesurer D^2.

E - Effet Stark.

Le centre F possédant la symétrie T_d, l'absence de centre de symétrie devrait donner lieu à un effet Stark au 1er ordre.

1. Rappel de la théorie

Il est possible de mesurer la variation des moments de la bande F sous champ électrique. Si l'on considère les fonctions déjà définies [51] :

$$|\Psi\ \Gamma_5\rangle_x = (1 - D^2)^{1/2}\ |p_x\rangle + D\ |d_{yz}\rangle \qquad [17]$$

et

$|\Psi\ \Gamma_5\rangle_y$, $|\Psi\ \Gamma_5\rangle_z$ par permutation circulaire

$$|p_x\rangle = \left(\frac{\gamma^5}{\pi}\right)^{1/2} (x)\ e^{-\gamma r} \qquad [18]$$

$$|d_{yz}\rangle = \left(\frac{2\,\delta^7}{3\,\pi}\right)^{1/2} (yz)\ e^{-\delta r} \qquad [19]$$

le hamiltonien de perturbation s'écrit :

$\mathcal{H}_p = -\vec{P}.\vec{\mathcal{E}}$ $\vec{P}$ étant le moment dipolaire électrique et $\vec{\mathcal{E}}$ le champ électrique appliqué :

Nous avons donc :

$$\vec{P} = e\vec{r} \begin{cases} e\,x \\ e\,y \\ e\,z \end{cases} \qquad \vec{\mathcal{E}} \begin{cases} E_o \sin\theta \cos\Psi \\ E_o \sin\theta \sin\Psi \\ E_o \cos\theta \end{cases}$$

$$\mathcal{H}_p = -\vec{P} \cdot \vec{\mathcal{E}} = -e\,x\,E_o \sin\theta \cos\Psi - e\,y\,E_o \sin\theta \sin\Psi - e\,z\,E_o \cos$$

$\vec{r}$ coordonnée de l'électron du centre F

θ , Ψ étant les angles polaires du champ électrique appliqué.

Bartram et al[51] ont montré que dans ce cas, la matrice de perturbation pouvait s'écrire :

$$H' = Ke\,E_o \begin{bmatrix} 0 & \cos\theta & \sin\theta\sin\Psi \\ \cos\theta & 0 & \sin\theta\cos\Psi \\ \sin\theta\sin\Psi & \sin\theta\cos\Psi & 0 \end{bmatrix}$$

K étant une constante que nous calculerons en fonction du coefficient D.
On peut supposer, dans notre cas, que $\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_z = E_o \cos\theta$ où $\theta = 0$
La matrice se simplifie et devient :

$$H' = K\,e\,E_o \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Les seuls éléments non nuls seront donc :

$$\langle \Psi_{\Gamma_{5x}} | \mathcal{H}_p | \Psi_{\Gamma_{5y}} \rangle = \langle \Psi_{\Gamma_{5x}} | -e\,E_o\,z | \Psi_{\Gamma_{5y}} \rangle .$$

On trouve alors, si on calcule cet élément de matrice que

$$K = -384\,D\,(1-D^2)^{1/2}\,\left(\frac{2}{3}\right)^{1/2}\,\gamma^{5/2}\,\delta^{7/2}\,(\gamma+\delta)^{-7} \qquad [20]$$

(ce calcul est détaillé en annexe).

Les calcul de H.S.S. ont montré que sous l'action d'un champ électrique la variation des moments de la bande d'absorption est fournie par les expressions :

$$\langle \Delta M_0 \rangle = 0 \qquad [21]$$

$$\langle \Delta M_1 \rangle_{x,\,y,\,z} = 0 \qquad [22]$$

$$\langle \Delta M_2 \rangle_z = 0 \qquad [23]$$

tandis que $\langle \Delta M_2 \rangle_x = \langle \Delta M_2 \rangle_y = (Ke\ E_\circ)^2$

L'observation d'un effet Stark linéaire devrait donc nous permettre de mesurer le coefficient K, et par conséquent, de déterminer D connaissant la valeur des coefficients γ et δ, compte tenu de la relation [20].

2. Résultat expérimental

L'échantillon a subi la même préparation que pour les expériences de D.C.M.. Nous avons réalisé un cryostat spécial permettant d'appliquer de forts champs électriques (125 kV/cm). L'échantillon que nous avons utilisé avait une épaisseur de 2 mm. Les faces ont été peintes à la peinture d'argent afin de favoriser le contact avec les électrodes. Nous sommes ainsi parvenu à établir sur nos cristaux des champs de 70 kV/cm avant claquage, et nous n'avons détecté aucun effet Stark linéaire. Le montage de dichroïsme utilisé a été testé à l'aide de centres F dans K Cl et ceci a permis de connaître la limite de sensibilité de l'appareillage.

Nous considérons que $\left(\frac{\Delta D}{D}\right)_{min} \simeq 10^{-6}$. Sachant que

$$\frac{\Delta D}{D} = -\frac{1}{2}\,\frac{\langle \Delta M_2 \rangle}{\langle M_2 \rangle} \qquad (39)$$

, il est possible d'évaluer la limite supérieure de $\langle \Delta M_2 \rangle = (Ke\ E_\circ)^2$. Nous avons déterminé ainsi :

$\left(\frac{Ke\ E_\circ}{h\ c}\right) \leq 0,02\ \ E_\circ$ en cm^{-1}, $E_\circ$ étant exprimé en kV.

Ce résultat est très comparable à ceux obtenus dans le cas des centres F dans $Sr\ F_2$ [51]. La mesure du facteur K devrait permettre de tester le mélange de fonctions $|p\rangle + |d\rangle$ pour l'état excité du centre F. Nous verrons dans le chapitre suivant si le calcul des fonctions d'onde aboutit à un résultat comparable. Néanmoins, il sera très difficile de confirmer ainsi ce modèle de fonction par la seule connaissance de la borne supérieure de l'effet Stark.

o

o o

o

CHAPITRE VII

FONCTIONS D'ONDE DES CENTRES F

ESSAI D'INTERPRETATION DES PROPRIETES PHYSIQUES

A - Introduction

Le modèle du centre F, établi par Boer [52] en 1937, a été confirmé par les expériences de R.P.E. et d'ENDOR [53] depuis plusieurs années. On sait que le centre F est constitué d'un électron piégé par le champ d'une lacune d'ion négatif. Le but qu'on se propose maintenant est de chercher une fonction d'onde qui permette de rendre compte des résultats expérimentaux obtenus. Plusieurs théories ont été développées, telles celles du milieu continu, du milieu semi-continu et celle de Hartree-Fock. Nous ne développerons pas ces théories mais expliquerons plus en détails la méthode utilisée dans le cas du centre F dans $Sr\,Cl_2$.

Nous avons déterminé une fonction d'onde qui nous a permis de calculer les différents niveaux d'énergie et de rendre compte de la transition dipolaire du centre F. Ensuite, nous avons utilisé cette fonction d'onde pour calculer, en R.P.E., l'interaction hyperfine isotrope due aux noyaux de chlore voisins ainsi que le facteur g_{orb} intervenant dans les expériences de D.C.M.. Les résultats obtenus seront comparés aux résultats expérimentaux et discutés.

B - Rappels théoriques

1. Approximations utilisées

Le hamiltonien qui décrit le système total s'écrit de la façon suivante :

$$\mathcal{H} = T_N + T_e + T_c + V\ (\vec{R},\ \vec{re},\ \vec{r})$$

dans lequel :

T_N est l'énergie cinétique de tous les noyaux,

T_e est celle des électrons des cortèges électroniques des ions du cristal.

T_c est l'énergie cinétique de l'électron du centre F et

$V(\vec{R}, \vec{re}, \vec{r})$ est l'énergie potentielle totale.

$\vec{R}$, $\vec{re}$, $\vec{r}$ désignent respectivement les coordonnées des noyaux, des électrons des cortèges électroniques des ions et de l'électron piégé du centre F.

La première approximation consiste à séparer le mouvement des électrons [40] de celui des noyaux qui sont beaucoup plus lourds. Pour cela, on fixe la position des noyaux et leurs coordonnées apparaissent donc comme paramètres dans l'équation de Schrödinger relative aux électrons :

$$\left[T_e + T_c + V(\vec{R}, \vec{re}, \vec{r})\right] \Phi(\vec{R}, \vec{re}, \vec{r}) > = E(\vec{R}) \mid \Phi(\vec{R}, \vec{re}, \vec{r})>$$

Ensuite, on détermine la fonction d'onde électronique en supposant que les coordonnées nucléaires sont fixées à une valeur qui correspond à la valeur moyenne pour l'état électronique fondamental. C'est le principe de Franck-Condon qui peut se formuler d'une autre façon en disant que, lors d'une transition électronique, les noyaux n'ont pas le temps de se déplacer.

Il faut alors réduire le problème à n électrons en un problème à 1 électron. Deux méthodes peuvent s'appliquer : l'approximation quasi-adiabatique et la méthode Hartree-Fock..

L'approximation quasi-adiabatique [54] est basée sur le raisonnement suivant : quand un électron supplémentaire très peu lié, est introduit dans un cristal, les électrons des cortèges électroniques qui sont fortement liés, suivent son mouvement lent en détail. L'électron supplémentaire n'est affecté que par la moyenne des mouvements des électrons des

cortèges électroniques des ions. C'est une extension de l'approximation adiabatique, mais dans ce cas, elle est appliquée à des particules de même masse.

La méthode Hartree-Fock [55], au contraire, implique que chaque électron se déplace dans le champ moyen créé par tous les autres électrons. Cette hypothèse, valable en ce qui concerne les électrons piégés, l'est certainement beaucoup moins pour les électrons des cortèges électroniques. Ces derniers peuvent, en effet, suivre le mouvement lent des électrons piégés et cet effet donne lieu à un terme de correction de polarisation. C'est là, la différence essentielle avec l'approximation quasi-adiabatique.

On peut montrer [56] que dans le cas des centres F où le couplage de l'électron avec le réseau est très fort, la méthode Hartree-Fock est valable.

Par cette méthode, on aboutit à des équations variationnelles que l'on minimise pour déterminer la fonction d'onde des électrons piégés. Dans ces équations, les fonctions d'onde des électrons des cortèges électroniques des ions sont remplacées par les fonctions d'onde des ions libres.

Il est néanmoins très difficile de résoudre de telles équations. C'est la raison pour laquelle Gourary et Adrian [57] ont traité le problème du centre F en remplaçant les ions du cristal par des charges ponctuelles de signe approprié : c'est la méthode du réseau rigide ponctuel que nous allons décrire maintenant.

2. La méthode du réseau rigide ponctuel

Cette méthode a permis d'obtenir de bons résultats dans le calcul des énergies de transition pour le centre F dans les halogénures alcalins [57] et fluorures alcalino-terreux [58]. Dans cette approximation, on néglige les interactions d'échange entre l'électron piégé et ceux des nuages électroniques des ions (c'est-à-dire les forces d'exclusion de Pauli) et l'effet de la dimension des ions. On peut penser que la charge de l'électron piégé est concentré à l'intérieur de la lacune et que ces effets sont négligeables. Nous verrons, par la suite, que dans certains cas, cette hypothèse n'est pas toujours valable et qu'il faut faire intervenir la dimension des ions

Le cristal considéré possède N noyaux, n-1 électrons liés et l'électron du centre F soumis a un potentiel $V_L(\vec{r})$ électrostatique dû aux ion du réseau.

Le hamiltonien qui décrit le centre F s'écrit :

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_L(\vec{r})$$ où $\vec{r}$ désigne la position de l'électron du centre F.

On prend comme fonction d'onde de l'électron du centre F une fonction d'essai $\Psi_n(\vec{r})$, centrée dans la lacune, qui minimise l'énergie :

$$E = \int \Psi_n(\vec{r}) \left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_L(\vec{r})\right] \Psi_n(\vec{r})\, d\tau$$

$\Psi_n(\vec{r})$ est normalisée, ce qui veut dire que $\int |\Psi_n(\vec{r})|^2 \, d\tau = 1$

Le potentiel, dans cette méthode, s'écrit :

$$V_L(\vec{r}) = -\sum_{i=1}^{\infty} \frac{q_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i|}$$ $\vec{r}_i$ représente la coordonnée de l'ion i et q_i sa charge.

Il doit être invariant sous les opérations de symétrie du groupe considéré et donc appartenir à la représentation irréductible totalement symétrique de ce groupe. C'est pourquoi, on le développe autour du centre de la lacune en un produit de fonctions radiales et de combinaisons linéaires d'harmoniques sphériques qui se transforment comme les fonctions de base de la représentation identité de groupe. Cette somme infinie est, en fait, limitée car la fonction d'essai choisie doit également respecter les propriétés de symétrie du centre F. On l'exprime également sous la forme d'un produit de fonctions radiales et de fonctions angulaires qui sont des combinaisons d'harmoniques sphériques. Dans l'expression du potentiel, seuls quelques termes subsistent.

Les fonctions d'essai contiennent des paramètres variationnels que l'on fait varier pour minimiser les niveaux d'énergie. On détermine ainsi l'énergie de la transition dipolaire du centre F et, en général, on

on obtient de bons résultats. Lorsque la fonction d'onde est connue, on évalue les termes de polarisation dont l'importance est un test pour la méthode employée.

3. Méthode des pseudopotentiels : effets de la dimension des ions

La méthode du réseau rigide ponctuel a donné de bons résultats en ce qui concerne l'énergie de transition du centre F dans les halogénures alcalins. Dans le cas des fluorures alcalino-terreux, on constate que l'écart entre le résultat théorique et la valeur expérimentale augmente avec la dimension du cation [59]. Il semble donc que l'on ne puisse pas négliger la dimension des ions.

Nous expliquerons ici la méthode mise au point par Bartram, Stoneham et Gash [59] qui ont proposé une modification de la méthode du réseau rigide ponctuel, basée sur la méthode des pseudopotentiels. Cette méthode fournit une correction approximative faisant intervenir les effets de dimension des ions.

La méthode des pseudopotentiels a été développée par de nombreux auteurs [60]. Les points les plus importants sont les suivants :

On cherche les valeurs propres et les fonctions propres de l'équation :

$H\Psi = E\Psi$ dans laquelle

$H = T + V$ (V potentiel de l'électron célibataire)

$T = -\nabla^2$

Appelons Ψ_c les orbitales des électrons des ions et Ψ_v les orbitales de l'électron du centre F.

L'opérateur projection qui s'écrit $P = \sum_c |\Psi_c\rangle\langle\Psi_c|$ commute avec H. Si nous considérons $(H + V_R)\,\underline{\Phi} = \overline{E}\,\underline{\Phi}$ dans lequel V_R est un potentiel non local défini par $V_R = PO_p$ (O_p est un opérateur arbitraire), il est facile de montrer que :

$$(H - \overline{E})(1 - P)\,\underline{\Phi} = 0$$

alors nous avons :

$$(1 - P)\,\Phi = \Psi_v \qquad \text{et}$$

$$\bar{E} = E_v$$

On peut obtenir E_v en résolvant l'équation :

$$(T + V_p)\,\Phi = E_v\,\Phi \qquad \text{avec} \qquad V_p = V + V_R$$

V_p est un pseudopotentiel et Φ est une pseudofonction d'onde. Le pseudopotentiel n'est pas unique. Selon le critère utilisé par Cohen et Heine [61], le pseudopotentiel à utiliser avec une fonction d'onde variationnelle qui varie faiblement en fonction des coordonnées est celui qui conduit à une pseudofonction d'onde qui varie le plus faiblement possible. Ces auteurs en ont déduit que le pseudopotentiel optimum est celui qui minimise la valeur prévue de l'énergie cinétique.

On aboutit à :

$$V_P = V + P\,(\bar{V} - V)$$

où

$$\bar{V} = \frac{\langle \Phi \mid V \mid \Phi \rangle}{\langle \Phi \mid \Phi \rangle}$$

On peut séparer le potentiel du réseau rigide ponctuel

$$V_P = V_{IP} + (V - V_{IP}) + P\,(\bar{V} - V)$$

Les deux derniers termes de cette équation constituent la correction due à l'effet de la dimension des ions.

Bartram, Stoneham et Gash [59] ont ensuite effectué 2 approximations : la première est de négliger le recouvrement entre les orbitales des ions situés en des points différents. Ceci implique que $P = \sum_i P_i$

P_i est l'opérateur projection relatif aux orbitales de l'ion i et l'on a :

$$V = \sum_i V_i \qquad\qquad V_{IP} = \sum_i V_{IP\ i}$$

La deuxième approximation consiste à négliger la variation de la fonction Φ sur les ions dans le calcul de $(V_P - V_{IP})$

$$\langle \Phi | V | \Phi \rangle = \langle \Phi | V_{IP} | \Phi \rangle + \sum_i C_i \left| \Phi (r_i) \right|^2$$

$$C_i = A_i + (\overline{V} - U_i) B_i$$

$$A_i = \int (1 - P_i)(V_i - V_{IPi}) \, d\tau - \int P_i V_{IPi} \, d\tau$$

$$B_i = \int P_i \, d\tau$$

$$U_i = \sum_{i' \neq i} V_{Pi} \simeq \sum_{i' \neq} V_{IP\ i}$$

Les coefficients A_i et B_i caractérisent les ions seulement. U_i dépend de la structure du cristal tandis que $\overline{V}$ doit être déterminé de façon self-consistante pour chaque état.

Les coefficients A_i et B_i ont été calculés par Bartram et al [59].

Cette méthode, appliquée aux halogénures alcalins et fluorures alcalino-terreux n'a donné de bons résultats en ce qui concerne l'énergie de la bande F qu'à condition de multiplier le facteur A_i par une constante α, cette constante a été fixée à 0,53 pour tous les ions. C'est cette valeur qui donne le meilleur résultat pour l'énergie de la bande F dans les halogénures alcalins et fluorures alcalino-terreux. En fait, Gash [62] a montré plus tard que ce facteur α décrivait la variation de la pseudo-fonction d'onde à travers les ions. Ceci implique que l'on doit prendre une valeur proche de l'unité pour les ions compacts tandis que la valeur 0,5 est plus appropriée pour les ions diffus.

4. Orthogonalisation

La fonction d'essai ou la pseudofonction d'onde utilisée dans les méthodes exposées ci-dessus permet de calculer les niveaux d'énergie du centre F. Pour les calculs de constantes magnétiques ou plus

particulièrement des constantes hyperfines dues à l'interaction des noyaux voisins, on s'intéresse à la densité de spin sur le noyau considéré. Il est donc nécessaire d'orthogonaliser la fonction d'essai aux orbitales des ions voisins, afin de satisfaire au principe d'exclusion de Pauli.

C - Etude du centre F pur

Les résultats expérimentaux que l'on doit interpréter à l'aide de la fonction d'onde sont : l'énergie de la bande F, la constante hyperfine isotrope due aux noyaux de chlore voisins et la valeur du facteur g_{orb}.

1. L'énergie de la bande F

a) Fonctions d'essai utilisées : $|s\rangle$ et $|p\rangle$

La fonction d'onde du centre F est développée en un produit de fonctions radiale et angulaire ayant pour origine le centre de la lacune.

α) Calcul préliminaire

Nous avons d'abord effectué un calcul très succinct, en utilisant uniquement la méthode du réseau rigide ponctuel et en prenant les fonctions d'essai suivantes :

$$|s\rangle = \sqrt{\frac{\alpha^3}{7\pi}}\ (1 + \alpha r)\ e^{-\alpha r}$$

$$|p\rangle = \sqrt{\frac{\beta^5}{\pi}}\ r \cos\theta\ e^{-\beta r}$$

ce qui revient à considérer le potentiel comme sphérique.

Les fonctions $|s\rangle$ et $|p\rangle$ sont normalisées et les paramètres variationnels sont respectivement α et β.

Nous avons dans ce cas :

$$V_L(\vec{r}) = V_{00}(r)\,\Omega_{00}(\Gamma_1, \theta, \varphi)$$

où Γ_1 est la représentation identique du groupe T_d.

$$\Omega_{00}(\Gamma_1, \theta, \varphi) = Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

Il est alors aisé de calculer les niveaux d'énergie de l'état fondamental et de l'état excité (calculs détaillés en annexe). En minimisant par rapport aux paramètres variationnels α et β, on en déduit les niveaux d'énergie.

Nous avons trouvé :

	valeur du paramètre variationnel	énergie en eV.
fonction s	$\alpha = 0,53$	- 5,875
fonction p	$\beta = 0,44$	- 3,535
énergie de la transition		2,34
Valeur expérimentale : 2,13 eV		

Tableau 1 : énergie de la transition électronique du centre F dans $SrCl_2$

β) Calcul détaillé

Nous avons ensuite effectué un calcul plus complet à l'aide d'un programme mis au point par A.H. Harker [63] à Harwell (Theoretical Physics Division). Ce programme permet, en effet, de traiter le problème aussi bien par la méthode du réseau rigide ponctuel que par celle des pseudopotentiels. Il est très général puisqu'on peut effectuer ces calculs dans les systèmes cubique, hexagonal et tétragonal, avec des fonctions qui peuvent comporter un grand nombre de termes.

Dans ce programme, la fonction d'essai choisie se met sous la forme :

$$\Phi(\vec{r}) = \sum_{l,m} X_{l,m}(\theta, \varphi) R_{l,m}(r)$$

où les $X_{l,m}(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques réelles.

Les fonctions radiales $R_{l,m}(r)$ sont des sommes de fonctions de Slater de type exponentiel :

$$R_{l,m}(r) = \sum_{i=1}^{j} w_i R'_i(r)$$

avec

$$R'_i(r) = N_i r^{n_i - 1} e^{-k_i r}$$

$$N_i = \left[\frac{(2k_i)^{2n_i+1}}{(2n_i)!} \right]^{\frac{1}{2}}$$

où N_i est un facteur de normalisation.

$$\int_0^\infty r^2 \left| R'_i(r) \right|^2 dr = 1$$

Les harmoniques sphériques réelles sont définies par :

$$X_{l,m} = \left[Y_{l,-m} \pm (-)^m Y_{l,m} \right] \cdot 2^{-1/2}$$

$$X_{l,0} = Y_{l,0}$$

Dans ces expressions, les paramètres variationnels sont les poids w_i et les exposants k_i. Ce sont eux qu'il faut faire varier pour minimiser l'énergie de l'électron du centre F. Pour des raisons pratiques, c'est-à-dire pour diminuer la durée d'exécution des programmes, on fixe k_i à une valeur déterminée par les résultats antérieurs obtenus dans le cas des halogénures alcalins et on fait varier seulement w_i en prenant un grand nombre de fonctions de Slater. Les coefficients w_i sont calculés de telle sorte que la fonction $\Phi(\vec{r})$ soit normalisée .

Le potentiel est également, nous l'avons signalé, développé de la même façon :

$$V(\vec{r}) = \sum_{l,m} V_{l,m}(r) X_{l,m}(\theta, \varphi)$$

On montre que :

$$V_{l,m}(r) = e_{l,m} r^l + \sum_{r_i < r} f_{l,m,i} \left[\frac{r_i^l}{r^{l+1}} - \frac{r^l}{r_i^{l+1}} \right]$$

$$e_{l,m} = \sum_{i=1} \frac{4\pi q_i}{(2l+1) r_i^{l+1}} X_{l,m}(\theta_i, \varphi_i)$$

$$f_{l,m,i} = \frac{4\pi q_i}{2l+1} X_{l,m}(\theta_i, \varphi_i)$$

q_i est la charge de l'ion i et r_i, θ_i, φ_i sont ses coordonnées.

Il est facile de voir que dans ce développement, la constante de Madelung dont la connaissance est nécessaire lorsqu'on inclut la correction de dimension des ions est égale à : $\frac{c_{0,0}}{\sqrt{4\pi}}$

En ne considérant que la partie sphérique $V_{0,0}(r)$ du potentiel, nous avons effectué le calcul par la méthode du réseau rigide ponctuel et ensuite en incluant la correction due à l'effet de la dimension des ions. Dans ce dernier cas, nous avons choisi pour l'ion Cl^- un coefficient $\alpha = 0,53$ et en ce qui concerne Sr^{++}, nous avons pris 0,53 et 0,80 respectivement. Les résultats obtenus sont indiqués sur le tableau suivant (le détail des fonctions est en annexe).

	Réseau rigide ponctuel	Correction de dimension des ions $\alpha(Cl) = 0,53$	
		$\alpha(Sr^{++}) = 0,53$	$\alpha(Sr^{++}) = 0,80$
Fonction s	- 5,986 (-5,987)	- 6,228 (- 6,303)	-5,456 (-5,480)
Fonction p	- 3,878 (-3,878)	- 3,729 (- 4,065)	-2,257 (-2,426)
Energie de la transition	2,106 (2,109)	2,499 (2,238)	3,199 (3, 054)
Transition expérimentale : 2,13 eV			

Tableau 2 : Niveaux d'énergie du centre F dans $SrCl_2$ calculés (en eV). Les valeurs entre parenthèses incluent la polarisation calculée par une théorie de perturbation au 1er ordre selon Gourary et Adrian [57].

Nous constatons que la valeur obtenue par la méthode du réseau rigide ponctuel est en remarquable accord avec la valeur expérimentale. La dimension des ions a donc très peu d'effet dans ce cas précis mais on peut suspecter une compensation de deux effets de signe opposé.

Lorsqu'on inclut la correction de dimension des ions, le résultat est moins bon. L'énergie de la transition se rapproche davantage de la valeur expérimentale lorsque $\alpha(Sr^{++}) = 0,53$ que lorsque $\alpha(Sr^{++}) = 0,80$ Néanmoins, si l'on considère les résultats antérieurs obtenus dans $Mg F_2$ [64] et $K Mg F_3$ [65] et les calculs de constante hyperfine que nous développerons plus bas, nous pensons que la fonction d'onde obtenue avec $\alpha(Sr^{++}) = 0,80$ est plus réaliste.

b) Fonctions d'essai : $|s> + |f>$, $|p> + |d>$

Compte tenu du fait que la symétrie du centre F est T_d, nous avons choisi comme fonction d'essai des mélanges $|s> + |f>$, $|p> + |d>$ afin d'inclure dans le développement du potentiel des termes anisotropes.

Les fonctions normalisées relatives au niveau fondamental et excité sont de la forme :

$$\Psi_{\text{fond.}}(\vec{r}) = \sqrt{1 - C^2}\ |s> + C\ |f>$$

$$\Psi_{\text{exc.}}(\vec{r}) = \sqrt{1 - D^2}\ |p> + D\ |d>$$

dans lesquelles les coefficients C et D sont reliés aux paramètres w_i définis précédemment (page 100).

Dans ces conditions, les termes du potentiel qui interviennent sont :

$$V_{00}(r),\ V_{3\pm2}(r),\ V_{40}(r),\ V_{4\pm4}(r),\ V_{60}(r),\ V_{6\pm6}(r)$$

Sur le tableau suivant, nous indiquerons les résultats obtenus :

	Réseau rigide ponctuel	Correction de dimension des ions : $\alpha(Cl^-) = 0,53$ $\alpha(Sr^{++}) = 0,80$
Fonction s + f	- 8,629 (- 8,640)	- 5,752 (- 5,784)
Fonction p + d	- 5,906 (- 5,906)	- 3,013 (- 3,180)
Energie de la transition	2,723 (2,734)	2,729 (2,604)
Energie expérimentale : 2,13 eV		

Tableau 3 : Niveau d'énergie du centre F dans $SrCl_2$ calculés (en eV). Les valeurs entre parenthèses incluent la polarisation.

Les résultats obtenus dans ce cas (tableau 3) ne sont pas en très bon accord avec l'énergie expérimentale de la bande F. Nous n'avons pas indiqué les valeurs obtenues pour $\alpha(Sr^{++}) = 0,53$ lorsqu'on inclut l'effet de la dimension des ions car on aboutit à des résultats totalement faux (transition de l'ordre de 10 eV). Ce choix de fonctions a été introduit dans l'espoir d'expliquer la valeur anormalement basse de g_{orb} que nous discuterons par la suite. En ce qui concerne l'énergie de la bande F, un modèle plus simple donne de meilleurs résultats (Tableau 2).

2. Calcul de la constante hyperfine isotrope

Nous avons pu déterminer expérimentalement la constante hyperfine isotrope qui peut être calculée à l'aide de la formule :

$$a = \frac{8\pi}{3} g \beta g_N \beta_N |\varphi_F(r_i)|^2$$

$\Psi_F(\vec{r})$ est la fonction d'onde exacte de l'électron du centre F dans l'état fondamental. Pour calculer les caractéristiques magnétiques, cette fonction d'onde exacte est nécessaire. Précédemment, nous avons calculé une fonction d'onde pour l'électron du centre F mais il est nécessaire d'orthogonaliser cette fonction d'essai aux orbitales occupées des ions voisins.

$$\Psi_F(\vec{r}) = N (1 - P) \Phi_F(\vec{r})$$

où $$P = \sum_c |\Psi_c\rangle \langle\Psi_c|$$

$|\Psi_c\rangle$ sont les orbitales des ions du cristal. En fait, ces fonctions sont rarement connues dans le cas d'un cristal et nous avons utilisé les orbitales des ions libres calculées par Clementi[66].

α) 1er calcul

En ce qui concerne $SrCl_2$, les orbitales de l'ion Sr^{++} ne sont pas fournies par les tables de Clementi. C'est pourquoi, les calculs ont été d'abord effectués en utilisant pour l'ion Sr^{++} des fonctions approximatives obtenues à partir de tables numériques de Carlson et al[67]. Nous avons utilisé pour chaque orbitale 3 d, 4s et 4 p une fonction de Slater simple avec un exposant ajusté de telle sorte qu'on obtienne une valeur correcte pour les valeurs moyennes de $\langle 1/r \rangle$, $\langle r \rangle$, $\langle r^2 \rangle$ et $\langle r^4 \rangle$. Nous avons supposé que les orbitales de l'atome neutre sont analogues à celles de l'ion et comme nous nous intéressons seulement à la densité de spin au noyau de chlore, l'erreur commise sera très faible. Il a d'ailleurs été vérifié[63] que des fonctions analogues utilisées dans le cas de Ca^{++} dans CaF_2 ont donné des résultats très proches de ceux obtenus avec les fonctions de Clementi.

Nous indiquons sur le tableau, page suivante, les fonctions approximatives utilisées pour Ca^{++}, Sr^{++} et Ba^{++}.

Ca^{++}		Sr^{++}		Ba^{++}	
orbitale	exposant	orbitale	exposant	orbitale	exposant
3 s	3,8	3 d	8,9	4 d	6,8
		4 s	4,1	5 s	4,0
3 p	3,6	4 p	3,6	5 p	3,5

Tableau 4 : Fonctions approximatives pour Ca^{++}, Sr^{++} et Ba^{++} (les exposants sont en $bohr^{-1}$)

Les calculs ont été effectués dans ces conditions en effectuant une orthogonalisation exacte (68). Nous avons d'abord pris en compte la 1ère couche de Sr^{++} et la 1ère couche de Cl^-, ensuite la 1ère couche de Sr^{++} et 2 couches de Cl^-.

Fonction d'onde	Réseau rigide ponctuel	Correction de dimension des ions	
		$\alpha(Sr^{++}) = 0,53$	$\alpha(Sr^{++}) = 0,80$
s 1 couche Sr^{++} 1 couche Cl^-	52 MHz	60 MHz	
s 1 couche Sr^{++} 2 couches Cl^-	45,7 MHz	53,4 MHz	33,8 MHz
Valeur expérimentale : 23,8 MHz			

Tableau 5 : Résultats obtenus pour la constante a (Cl^{35}) (en utilisant les fonctions approximatives pour Sr^{++}).

β) Second calcul

Un deuxième calcul a été effectué ultérieurement lorsque les orbitales de Sr^{++} ont été calculées par Bauer (69). Sur le tableau suivant, nous indiquons les résultats obtenus dans le cas des fonctions $|s>$ et du mélange $|s> + |f>$

Fonction d'onde	Réseau rigide ponctuel	Correction de dimension des ions $\alpha(Sr^{++}) = 0,80$
s 1 couche Sr^{++} 2 couches Cl^-	45,06 MHz	32,8 MHz
s + f 1 couche Sr^{++} 1 couche Cl^-	37,2 MHz	1,5 MHz
Valeur expérimentale = 23,8 MHz		

Tableau 6 : Résultats obtenus pour la constante a (Cl^{35}) (en utilisant les vraies fonctions pour Sr^{++}).

La valeur de la constante hyperfine a (Cl^{35}) qui donne le meilleur accord avec la valeur expérimentale est celle que l'on obtient lorsque le niveau fondamental de l'électron du centre F est décrit par une fonction $|s>$ en ajoutant l'effet de la dimension des ions ($\alpha(Sr^{++}) = 0,80$). On peut néanmoins remarquer que, dans l'hypothèse du réseau rigide ponctuel, le mélange $|s> + |f>$ conduit à un résultat correct. Comme nous l'avions déjà signalé, les vraies fonctions de l'ion Sr^{++} et les fonctions approximatives donnent des résultats équivalents puisqu'on ne s'intéresse qu'à la densité de spin sur les noyaux de chlore.

3. Calcul du facteur g_{orb}

Le facteur g_{orb} est défini par l'élément de matrice :

$$g_{orb} = i \langle \Phi , x | L_z | \Phi , y \rangle$$

C'est la contribution orbitale au moment magnétique du niveau Γ_5.

La valeur expérimentale déterminée par les expériences de dichroïsme circulaire magnétique est nulle. Lorsqu'on ne tient compte que de la partie sphérique du potentiel, ce qui revient à prendre

$|\Phi, x\rangle = |p_x\rangle$, $|\Phi, y\rangle = |p_y\rangle$ on obtient $g_{orb} = 1$.

On sait que l'orthogonalisation de la fonction d'onde aux orbitales des ions voisins conduit à une variation de g_{orb}. Une cause de réduction apparait lorsqu'on inclut des termes anisotropes dans le potentiel. Si l'on utilise comme fonction d'onde de l'état excité du centre F

$$\Psi = \sqrt{1 - D^2}\,|p\rangle + D\,|d\rangle$$

dans ce cas $g_{orb} = 1 - 2D^2$

Or nous avons déterminé une fonction d'onde de la forme $|p\rangle + |d\rangle$ dans le calcul de l'absorption optique et nous allons voir maintenant quelle est la valeur de g_{orb} obtenue.

<u>mélange $|p\rangle + |d\rangle$: hypothèse du réseau rigide ponctuel</u>

Dans les fonctions choisies, la partie $|p\rangle$ contient 4 fonctions radiales de type exponentiel et la partie $|d\rangle$ en contient 2. Le calcul du facteur D, bien qu'il ne présente aucune difficulté, est long. C'est pourquoi nous ne le développons pas.

Dans l'hypothèse du réseau rigide ponctuel, nous trouvons

$D^2 = 0,376$

$\longrightarrow$ $g_{orb} = 0,248$

<u>mélange $|p\rangle + |d\rangle$: correction due à la dimension des ions</u>

Nous avons déterminé dans ce cas :

$D^2 = 0,078$

$\longrightarrow$ $g_{orb} = 0,844$

Nous constatons que le calcul de g_{orb} ne conduit pas à une valeur nulle bien que dans le cas de l'hypothèse du réseau rigide ponctuel, on obtienne une valeur assez faible.

Récemment, un calcul de g_{orb} a été effectué par Smith [70], qui tient compte de l'orthogonalisation de la fonction d'onde du centre F aux orbitales des ions voisins. Nous avons appliqué cette théorie dans $SrCl_2$ dans le cas du mélange $|p\rangle + |d\rangle$. Malheureusement, l'effet de l'orthogonalisation est difficile à calculer sur la partie $|d\rangle$ de la fonction, c'est pourquoi, nous n'avons tenu compte que de la partie $|p\rangle$. On aboutit (tableau 7) à une augmentation de g_{orb} mais, compte tenu de ce calcul plus qu'approximatif, il semble délicat d'en tirer une conclusion.

	g_{orb} avant orthogonalisation	g_{orb} effet de l'orthogonalisation sur la partie p
p + d Réseau rigide ponctuel	0,248	0,648
p + d Correction de dimension des ions	0,844	

Tableau 7 : Valeurs de g_{orb} calculées

Cette valeur anormale de g_{orb} se rencontre, nous l'avons signalé, dans d'autres systèmes (F dans Ba Cl F, F dans Sr 0, F^+ dans Ca 0, F dans $SrCl_2$). Or on ne peut pas expliquer ce phénomène à l'aide de fonctions d'onde faisant intervenir des termes non sphériques dans le potentiel. Nous remarquons que les exemples cités font tous intervenir les cations Ba^{++} ou Sr^{++} ou Ca^{++}. Il serait intéressant de connaître la valeur du facteur g_{orb} dans les fluorures alcalino-terreux, mais cette

mesure s'avère difficile à cause de la superposition de plusieurs bandes d'absorption sur la bande F.

4. Effet Stark

L'ordre de grandeur de l'effet Stark peut alors être évalué lorsque l'on connait le facteur de mélange des fonctions $|p\rangle$ et $|d\rangle$. Nous avons ainsi calculé le facteur K (défini page 89) et la quantité

$$\left(\frac{Ke\,E_o}{h\,c}\right)$$

1er cas : mélange $|p\rangle + |d\rangle$ dans l'hypothèse du réseau rigide ponctu

$$K \simeq 2,078 \Longrightarrow \left(\frac{Ke\,E_o}{h\,c}\right) = (0,08\,E_o)\,cm^{-1}$$

2ème cas : mélange $|p\rangle + |d\rangle$ avec correction de dimension des ions

$$K \simeq 1,15 \Longrightarrow \left(\frac{Ke\,E_o}{h\,c}\right) = (0,05\,E_o)\,cm^{-1}$$

Ces deux valeurs, même lorsqu'on les modifie en tenant compte de la correction de champ local, sont supérieures à la limite $(0,02\,E_o)\,cm^{-1}$ que l'on devrait pouvoir atteindre expérimentalement.

En définitive, nous constatons qu'il est difficile de trouver une fonction d'onde qui rende parfaitement compte de tous les résultats expérimentaux. Par contre, pour chaque modèle, on réalise un bon accord entre les résultats théoriques et expérimentaux concernant l'une des propriétés physiques examinées, comme on peut le constater dans le tableau 3.

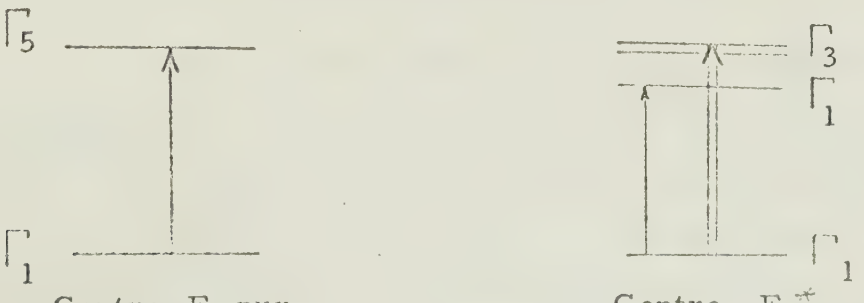
Si l'on souhaite réaliser un compromis, il semble, bien que la base théorique sur laquelle elle s'appuie ne soit pas très sûre, que la meilleure fonction d'onde est celle déterminée par la méthode du réseau rigide ponctuel et qui utilise les fonctions (s + f), (p + d).

	transition optique	constante hyperfine	ρ_{orb}
Résultat expérimental	2,13 eV	23,8 MHz	0
fonctions s et p réseau rigide ponctuel	2,106 eV	(45 MHz)	(1)
fonctions (s + f) et (p + d) réseau rigide ponctuel	(2,72 eV)	(37,2 MHz)	0,2
fonctions s et p correction de dimension des ions : $(Sr^{++}) = 0,8$	(3,19 eV)	32,8 MHz	(1)

Tableau 3 : Résultats théoriques en accord avec l'expérience.

D - Le centre F* perturbé

Dans $SrCl_2 : M^+$ ($M^+ = Na^+, K^+, Rb^+$), le centre F* possède un axe de symétrie orienté selon la direction [111] du cristal. Son spectre d'absorption est composé de deux bandes proches de la bande F, dont la séparation dépend de la nature de l'impureté et décroit si le rayon de l'impureté augmente. Cette double bande d'absorption s'explique lorsqu'on considère que la transition $\Gamma_1 \longrightarrow \Gamma_5$ en symétrie T_d a été dédoublée en un singulet $\Gamma_1 \longrightarrow \Gamma_1$ et un doublet $\Gamma_1 \longrightarrow \Gamma_3$ en symétrie C_{3v}, l'abaissement de symétrie étant dû à la présence du cation alcalin.



Centre F pur Centre F*

Expérimentalement, le doublet est situé au-dessus du singulet.

Il existe plusieurs modèles de centre F^* ayant des propriétés de symétrie correctes : par exemple, un ion alcalin en position interstitielle en situation de plus proche voisin, ou un ion alcalin en substitution d'un ion Sr^{++}.

Nous avons calculé les niveaux d'énergie d'un tel centre F^*, avec la méthode du réseau rigide ponctuel en s'intéressant à l'écart entre les deux bandes d'absorption. Nous avons trouvé que si le cation monovalent est placé en position de plus proche voisin l'écart Δ est beaucoup trop important (Δ = - 1,5 eV pour le cation en position substitutionnelle). D'autre part, si le cation est placé en substitution en second voisin, Δ est de signe contraire ($\simeq$ - 0,20 eV).

Le modèle plus simple qui conduit à un dédoublement des deux bandes d'absorption est celui où l'ion alcalin se trouve en position interstitielle en second voisin. Nous représentons, ci-dessous, le schéma des ions qui se trouvent sur l'axe [111] du cristal dans un tel modèle :

$$[F] \text{——} Sr^{++} \text{——} Cl^- \text{——} M^+ \cdots\cdots Cl^-$$

Disposition des ions sur l'axe [111] du cristal.

Les calculs ont été effectués dans l'approximation du réseau rigide ponctuel pour deux raisons. D'une part, nous avons vu que cette méthode donne de bons résultats dans le calcul de l'énergie de la bande des centres F purs dans $Sr\,Cl_2$. D'autre part, nous avons vérifié que l'effet de la dimension de l'ion qui constitue l'impureté introduite est négligeable à une telle distance, le dédoublement est donc presque entièrement d'origine électrostatique. Nous trouvons dans ce cas un écart en énergie de 0,09 eV et des énergies de transition très proches de celle du centre F pur.

Ce modèle, qui fait intervenir des ions en position interstitielle, ne correspond pas avec les hypothèses que certains auteurs ont fait en conductivité[71], en supposant que les impuretés entrent en substitution dans le réseau de $Sr\,Cl_2$ créant un nombre égal de lacunes d'ions Cl^-. Mais l'hygroscopie du cristal fait que ces expériences sont très délicates et les interprétations quelquefois douteuses. D'autre part, des calculs ont récemment montré [72] que dans les fluorures alcalino - terreux,

le site interstitiel pour l'ion Na^+ est énergétiquement plus favorable. Par ailleurs, la présence du centre F peut provoquer des distortions de réseau et rendre la formation d'un interstitiel plus facile.

Pour interpréter la différences des spectres selon l'impureté introduite dans le cristal, nous avons tenu compte du rayon ionique de cette impureté (voir tableau 9, ci-dessous).

Sr^{++}	Cl^-	Na^+	K^+	Rb^+
2,08	3,42	1,85	2,51	2,80

Tableau 9 : Rayons ioniques en Bohr des ions libres (73)

Le paramètre de maille de $Sr\,Cl_2$ est 13,17 bohr. Le rayon disponible pour un interstitiel sans distorsion est 2,28 bohr. On peut remarquer que l'ion Na^+ peut entrer facilement dans le réseau (figure 1), mais ce n'est pas le cas des ions K^+ ou Rb^+.

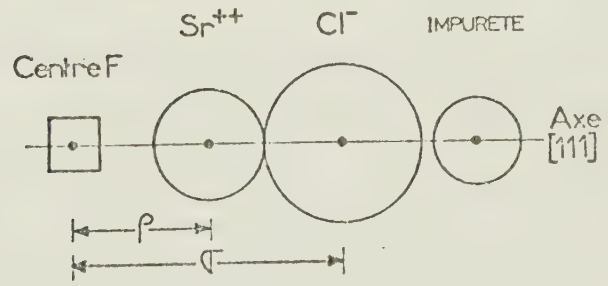


Figure 1

Disposition respective des ions sur l'axe [111] du cristal

Nous pensons que dans ces trois cas, nous aurons affaire à deux interactions différentes : d'une part, une interaction coulombienne (attractive ou répulsive), d'autre part, une interaction répulsive due au recouvrement. Pour les trois cas considérés, la situation peut être décrite de la façon suivante :

$Sr\,Cl_2 : Na^+$:

- L'ion Cl^- est attiré vers l'ion Na^+ jusqu'à ce que l'attraction coulombienne soit compensée par les effets de recouvrement. L'ion Sr^{++} est à son tour déplacé vers le centre F à cause de la répulsion de Na^+.

$Sr\,Cl_2 : K^+$:

- Les forces coulombiennes et les effets de recouvrement provoquent un petit déplacement de l'ion Cl^- mais l'ion Sr^{++} se déplace beaucoup plus vers le centre F.

$Sr\,Cl_2 : Rb^+$:

- L'ion Rb^+ a une taille si importante que les ions Cl^- et Sr^{++} se déplacent tous les deux vers le centre F.

Nous donnons dans le tableau 10, page suivante, les niveaux d'énergie dans l'hypothèse du réseau rigide ponctuel, pour les différentes positions des ions Sr^{++} et Cl^- qui donnent le meilleur résultat. Le cation interstitiel est représenté par une charge ponctuelle située sur la direction [111] du cristal, à 3 unités de plus proche voisin, tandis que ρ et σ désignent respectivement les distances à l'ion Sr^{++} et à l'ion Cl^- (figure 1).

Résultats théoriques							
ρ	σ	E_o	$E_{//}$	$E_{\perp}$	$E_{//} - E_o$	$E_{\perp} - E_o$	$\Delta = E_{\perp} - E_{//}$
1	2	- 7,509	- 5,216	- 5,124	2,293	2,385	0,09
0,961	2,338	- 8,239	- 5,839	- 5,613	2,40	2,626	0,23
0,952	1,818	- 7,637	- 5,262	- 5,159	2,375	2,478	0,10
0,944	1,645	- 7,409	- 5,001	- 4,984	2,405	2,425	0,02

Résultats expérimentaux			
	$E_{//} - E_o$	$E_{\perp} - E_o$	$\Delta = E_{\perp} - E_{//}$
$SrCl_2 : Na^+$	1,856	2,126	0,275 - 0,27
$SrCl_2 : K^+$	1,926	2,126	0,22 - 0,19
$SrCl_2 : Rb^+$	2,026	2,126	0,13 - 0,06

Tableau 10 : Niveaux d'énergie et transitions du centre F^* dans $SrCl_2$ (en eV)

Dans ce tableau, E_o désigne le niveau d'énergie de l'état fondamental, $E_{//}$ et $E_{\perp}$ les niveaux d'énergie du singulet et du doublet respectivement. Nous constatons que ce modèle donne un écart en énergie entre le doublet et le singulet en accord avec les résultats expérimentaux.

Nous avons vu, chapitre V, que le rapport des forces d'oscillateur des transitions responsables des bandes B_1 et B_2 est égal à environ 3,5. Les forces d'oscillateur peuvent être calculées théoriquement à partir des fonctions d'onde définies ici et ce calcul constitue même un test pour ces fonctions. Nous avons pris le cas des fonctions d'onde décrivant le centre F^* lorsque le réseau n'est pas distordu (tableau 10, 1ère ligne).

Nous constatons, dans ces conditions, que le rapport des forces d'oscillateur est égal à 2,4. Ceci montre qu'il existe bien un mélange des fonctions s et dans les fonctions d'onde (explicitées en annexe) qui décrivent le niveau fondamental et les niveaux excités du centre F^*.

Ce modèle, ne permet pas d'expliquer facilement le mécanisme de formation des centres F dans $SrCl_2$. On sait qu'un processus intrinsèque ne se produit pas dans ce cristal (chapitre II) et que la formation de centres colorés est liée à la présence de l'impureté. Lorsque l'ion alcalin qui constitue l'impureté se trouve en substitution dans le réseau, il est nécessaire qu'il se produise un déplacement de ce cation en interstitiel au cours de l'irradiation. Cette hypothèse est très improbable en ce qui concerne les cations tels que Rb^+ par exemple. Il semble plus vraisemblable que l'ion alcalin dopant le cristal est placé en interstitiel au cours du dopage. Cette hypothèse implique un déplacement de l'ion Cl^- en position interstitielle au cours de l'irradiation afin de créer une lacune nécessaire à la formation des centres F. On sait que dans SrF_2, des ions F^- peuvent se trouver en position interstitielle et des expériences préliminaires conduisent à la même conclusion dans $SrCl_2$.

La question n'est toutefois pas totalement résolue. Le modèle que nous venons de proposer pour le centre F^* devrait être confirmé que par des expériences ENDOR [+].

+ Nous avons tenté de telles expériences à Stuttgart - Physikalische Institut n°2, sous la direction du Prof. Seidel. Malheureusement, nous disposions d'un appareil ne travaillant qu'à T = 78 K et à cette température aucun signal ENDOR n'a été détecté. La température de l'hélium liquide est souvent indispensable pour réaliser des conditions de saturation suffisantes.

Conclusion

La première partie de ce travail a été consacrée à la recherche de la nature des centres qui apparaissent dans $Sr\,Cl_2$ pur ou dopé.

Nous avons montré que $Sr\,Cl_2$ aussi pur que possible ne se colore pas par radiolyse, quelque soit le rayonnement utilisé. S'il apparait de façon transitoire des centres colorés, leur durée d'existence est inférieure à 10^{-3} seconde.

Par coloration électrolytique ou par coloration additive, il se forme dans $Sr\,Cl_2$ pur des centres F à température élevée. Même après une trempe très rapide, ceux-ci donnent naissance à des colloïdes à température ordinaire.

Le système $Sr\,Cl_2 : M^+$ avec M = Na, K, Rb se colore facilement sous l'action des rayons X. Entre 4 et 78 K, on observe des centres V_k et des centres F^* perturbés par le cation alcalin. Ceux-ci sont caractérisés par une double bande d'absorption située au voisinage de 600 nm et un signal R.P.E. sans structure hyperfine pour lequel $g = 1,990 \pm 0,005$.

Lorsqu'on réchauffe les cristaux irradiés à basse température, les centres F^* deviennent instables au voisinage de 100 K ; ils donnent naissance à des associations qui à leur tour se dissocient vers 180 K ; il apparait alors des centres F purs. Au cours de chacune de ces transformations, une recombinaison partielle avec les centre V_k se produit ; finalement, la concentration des centres F purs est faible. Seule l'étude optique de ces centres peut être effectuée. Leur bande d'absorption la plus intense est simple et se trouve à 580 nm.

Au contraire, lorsqu'on irradie $Sr\,Cl_2 : M^+$ vers 240 K, la concentration des centres F est suffisante pour que le spectre R.P.E. puisse être étudié. Ceci provient du fait que les centres V_k, mobiles à cette température, ont tendance à s'associer pour donner naissance à des centres E (paires de centres V_k perturbés par un cation alcalin). On constate que le spectre R.P.E., pour lequel $g = 1,990 \pm 0,001$, possède une structure hyperfine caractérisée par une constante d'interaction isotrope a = 8,5 gauss.

Le système $Sr\,Cl_2 : H^-$ donne naissance, par irradiation à 78 K, à des centres F^* perturbés, à des centres H° vraisemblablement en substitution (centres U_3) et à un centre "parasite", probablement O^-, dû à la contamination du cristal au cours des manipulations chimiques qui permettent de doper le cristal en ions H^-. Lorsqu'on réchauffe le système, on obtient des centres H° interstitiels (centres U_2) et des centres F purs en concentration notable.

Dans une seconde partie, nous avons étudié de façon plus détaillée les propriétés optiques des centres F purs et perturbés.

Les expériences de blanchiment des centres F^* perturbés s'interprètent bien lorsqu'on suppose que ce centre possède la symétrie ternaire et qu'à 78 K, deux phénomènes -recombinaison avec les centres V_k et réorientation- se produisent simultanément au cours du blanchiment. Ces expériences permettent en outre de déterminer avec plus de précisions les positions des maxima des bandes d'absorption, que nous indiquons dans le tableau suivant :

Echantillon	Position de la bande B_1 (eV)	Position de la bande B_2 (eV)	ΔE (eV)
$Sr\,Cl_2 : Na^+$	2,126 (583 nm)	1,856 (668 nm)	0,27
$Sr\,Cl_2 : K^+$	2,126 (583 nm)	1,926 (644 nm)	0,20
$Sr\,Cl_2 : Rb^+$	2,126 (583 nm)	2,026 (612 nm)	0,10

Des expériences analogues permettent de montrer que les associations auxquelles donnent naissance les centres F^* sont constituées par des centres M perturbés.

La bande d'absorption la plus intense du centre F pur a été analysée dans le cadre du modèle du diagramme des configurations et celui de la méthode des moments telle qu'elle a été développée par Henry, Schnatterly et Slichter et les résultats essentiels obtenus sont les suivants :

En ce qui concerne l'interaction de l'électron du centre F avec le réseau, nous avons pu déterminer le facteur de Huang-Rhys S que nous avons trouvé égal à environ 60, tandis que le couplage prépondérant se produit avec un mode trigonal Γ_5 de fréquence 88 cm^{-1}.

Les expériences de dichroïsme circulaire magnétique nous ont par ailleurs permis d'atteindre les caractéristiques de l'état excité du centre F. Nous avons ainsi obtenu l'écart spin orbite $\Delta = -100\ cm^{-1}$ tandis que le facteur g orbital est nul. Par contre, nous n'avons détecté aucun dichroïsme sous champ électrique.

Enfin, dans une troisième partie, nous avons essayé de rendre compte des résultats expérimentaux concernant les centres F en construisant leur fonction d'onde. Nous avons utilisé deux méthodes ; celle du réseau rigide ponctuel et celle -en principe plus correcte- des pseudopotentiels, afin de déterminer l'énergie de la transition électronique des centres F entre le niveau fondamental et le premier niveau excité, la constante hyperfine isotrope qui intervient dans le spectre R.P.E., la valeur de g_{orb} du premier niveau excité. Les résultats du calcul en meilleur accord avec l'expérience sont indiqués dans le tableau suivant :

	transition optique	constante hyperfine	g_{orb}
Résultat expérimental	2,13 eV	23,8 MHz	0
fonctions s et p réseau rigide ponctuel	2,106 eV	(45 MHz)	(1)
fonctions (s + f) et (p + d) réseau rigide ponctuel	(2,72 eV)	(37,2 MHz)	0,248
fonctions s et p correction de dimension des ions : $\alpha(Sr^{++}) = 0,8$	(3,19 eV)	32,8 MHz	(1)

La fonction d'onde qui rend le mieux compte de l'ensemble des propriétés physiques est celle que l'on obtient par la méthode du réseau rigide ponctuel lorsqu'on utilise comme fonctions d'essai les fonctions s + f pour l'état fondamental et p + d pour le premier état excité.

La méthode du réseau rigide ponctuel a été appliquée au centre F^* perturbé afin de déterminer la configuration la plus probable. Nous avons abouti à la conclusion que le cation alcalin doit se trouver sur l'axe [111] et être séparé du centre F par un ion Sr^{++} et un ion Cl^-. Cette hypothèse permet de rendre compte avec une assez bonne approximation de la variation de l'écart de fréquence entre les bandes B_1 et B_2 en fonction de la nature du cation.

Tableau récapitulatif des bandes d'absorption optique et des raies de R.P.E observées

BANDES D'ABSORPTION OPTIQUE

Notation	Longueur d'onde	Centre concerné
A	λ = 398 nm	V_k (Cl_2^-)
	λ = 376 nm	V_{kA} (Cl_2^- perturbé)
E	λ = 263 nm	paire de V_k (Cl_2^-) stabilisée par un cation monovalent
B_1	λ_1 = 583 nm	
B_2	λ_2 = 612 nm, 644 nm, 668 nm	F^* perturbé
B	λ = 580 nm	F pur
C_1	λ_1 = 444 nm	
C_2	λ_2 = 544 nm	M perturbé
C_3	λ_3 = 768 nm	
C_4	λ_4 = 900 nm	association de centres à électrons
U	λ = 212,3 nm	H^- en substitution

RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

Notation	Caractéristique	Centre concerné
V_k	$g_{//} = 2,002$; $g_{\perp} = 2,037$	V_k (Cl_2^-)
S	g = 1,990	F^* perturbé
F	g = 1,990	F pur
A et B	g = 2,0029	U_2 (H_i°) ou U_3 (H_s°)
E et E_1, E_2, E_3, E_4	$g_{//} = 2,002$; $g_{\perp} = 2,065$	O^-

Annexe 1

Règle de Urbach.

Cette règle due à Urbach, permet de déterminer l'absorption fondamentale d'un solide en fonction de l'énergie. Si α représente l'absorption correspondant à l'énergie $\mathcal{E}$, nous avons :

$$\alpha(\mathcal{E}) = \alpha_0 \exp\left[-\sigma_0 (\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}) / kT\right]$$

où α_0, σ_0 et $\mathcal{E}_0$ sont trois constantes à déterminer à partir de points déjà connus. Il suffit de connaître 2 points à une température T_1 et le troisième à une température T_2.

Annexe 2

Blanchiment des centres F^* perturbés

1. Cas d'observation a . $\vec{E}_b // [001]$

Les quatre orientations possibles pour le centre F^*($[111]$, $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$ et $[11\bar{1}]$) sont toujours équivalentes par rapport à la direction de blanchiment($[001]$) ou d'observation ($[001]$ ou $[010]$) . En conséquence, les populations de ces différentes configurations demeurent égales et aucune anisotropie n'est observée.

2. Cas d'observation b . $\vec{E}_b // [011]$

Le nombre de centres détruits ayant une direction i s'écrit :

$$dn_i^{(1)}(t) = -A\, n_i(t) \cos^2 \theta_i \,.\, D \,.\, dt$$

Le nombre de centres de direction i qui se réorientent s'écrit :

$$dn_i^{(2)}(t) = -A\, n_i(t) \cos^2 \theta_i \,.\, R \,.\, dt$$

La variation totale du nombre de centres de direction i est de la forme

$$dn_i(t) = dn_i^{(1)}(t) + dn_i^{(2)}(t) + dn^{(3)}(t)$$

$$dn_i(t) = -A\, n_i(t) \cos^2 \theta_i \,.\, (D + R)\, dt + dn^3(t).$$

$dn^3(t)$ est le nombre de centres qui peuplent la configuration i à partir des autres directions.

A chaque instant, les directions $[111]$ et $[\bar{1}11]$ ont la population $n(t)$ tandis que $[1\bar{1}1]$ et $[11\bar{1}]$ ont la population $n'(t)$.

Blanchiment dans la bande B_1

Direction	$[111]$ ou $[\bar{1}11]$	$[1\bar{1}1]$ ou $[11\bar{1}]$
$\cos^2 \theta_i$	1/3	1
$dn_i^{(1)}(t)$	$-A_1 n(t) \cdot \frac{D_1}{3} dt$	$-A_1 n'(t) D_1 dt$
$dn_i^{(2)}(t)$	$-A_1 n(t) \cdot \frac{R_1}{3} dt$	$-A_1 n'(t) R_1 dt$
$dn^3(t)$	$\left[-\frac{2}{3} R_1 n'(t) + \frac{1}{9} R_1 n(t)\right] \cdot A_1 dt$	$\left[\frac{R_1}{3} n'(t) + \frac{2}{9} R_1 n(t)\right] \cdot A_1 dt$
$dn_i(t)$	$-A_1 n(t) dt \left(\frac{2R_1}{9} + \frac{D_1}{3}\right)$ $+A_1 n'(t) \cdot \frac{2}{3} R_1 dt$	$-A_1 n'(t) \left(\frac{2R_1}{3} + D_1\right) dt$ $+\frac{2}{9} A_1 R_1 n(t) dt$
$dn_i(t=0)$	$\left(\frac{4}{9} R_1 - \frac{D_1}{3}\right) n(0)$	$-\left(D_1 + \frac{4R_1}{9}\right) n(0)$

α) Etude de la bande B_1

Les coefficients d'absorption relatifs sont définis par (équation [6] du chapitre V)

$$k(t) = \frac{K(t)}{K(0)} = \frac{\sum_i n_i(t) \cos^2 \varphi_i}{\sum_i n_i(0) \cos^2 \varphi_i}$$

Direction	$[111]$ ou $[\bar{1}11]$	$[1\bar{1}1]$ ou $[11\bar{1}]$
$\vec{E}_a \parallel [011]$ $\cos^2 \varphi_i$	1/3	1
$\left(\frac{dk_{\parallel}}{dt}\right)_t$	$-\frac{3A_1}{8n(0)} \left[\frac{1}{3}\left(\frac{2R_1}{9} + \frac{D_1}{3}\right) n(t) - \frac{2}{9} R_1 n'(t)\right]$	$-\frac{3A_1}{8n(0)} \left[\left(\frac{2R_1}{3} + D_1\right) n'(t) - \frac{2}{9} R_1 n(t)\right]$
$\left(\frac{dk_{\parallel}}{dt}\right)_{t=0}$	$-\frac{A_1}{18} (15 D_1 + 4 R_1)$	équation [7]

Direction	[111] ou [$\bar{1}$11]	[1$\bar{1}$1] ou [11$\bar{1}$]
$\vec{E}_a \perp [011]$ $\cos^2 \varphi_i$	1	1/3
$(\frac{dk_\perp}{dt})_t$	$-\frac{3A_1}{8n(0)}\left[(\frac{2R_1}{9}+\frac{D_1}{3})\,n(t) - \frac{2}{3}R_1\,n'(t)\right]$	$-\frac{3A_1}{8n(0)}\left[\frac{1}{3}(\frac{2R_1}{3}+D_1)\,n'(t) - \frac{2}{27}R_1\,n(t)\right]$
$(\frac{dk_\perp}{dt})_{t=0}$	$-\frac{A_1}{18}(9D_1 - 4R_1)$	équation [9]

β) Etude de la bande B_2

Direction	[111] ou [$\bar{1}$11]	[1$\bar{1}$1] ou [11$\bar{1}$]
$\vec{E}_a \parallel [011]$ $\cos^2 \varphi_i$	2/3	0
$(\frac{dk_{\parallel}}{dt})_t$	$-\frac{3}{4}\frac{A_1}{n(0)}\left[\frac{2}{3}(\frac{2R_1}{9}+\frac{D_1}{3})n(t) - \frac{2}{3}\cdot\frac{2}{3}R_1\,n'(t)\right]$	0
$(\frac{dk_{\parallel}}{dt})_{t=0}$	$-\frac{2A_1}{18}(3D_1 - 4R_1)$	équation [8]

Direction	$[111]$ ou $[\bar{1}11]$	$[1\bar{1}1]$ ou $[11\bar{1}]$
$E_a \perp [011]$ $\cos^2 \varphi_i$	0	2/3
$(\frac{dk_\perp}{dt})_t$	0	$-\frac{3}{4} \frac{A_1}{n(0)} \left[\frac{2}{3} (\frac{2}{3} R_1 + D_1) n'(t) - \frac{2}{3} \cdot \frac{2}{9} R_1 n(t) \right]$
$(\frac{dk_\perp}{dt})_{t=0}$	$-\frac{2 A_1}{18} (4 R_1 + 9 D_1)$	équation [10]

Blanchiment dans la bande B_2

Direction	$[111]$ ou $[\bar{1}11]$	$[1\bar{1}1]$ ou $[11\bar{1}]$
$\cos^2 \theta_i$	2./3	0
$dn_i^{(1)}(t)$	$-A_2 n(t) \frac{2}{3} D_2 dt$	0
$dn_i^{(2)}(t)$	$-A_2 n(t) \frac{2}{3} R_2 dt$	0
$dn^3(t)$	$+\frac{2}{9} A_2 n(t) R_2 dt$	$+\frac{4}{9} A_2 n(t) R_2 dt$
$dn_i(t)$	$-\frac{2}{9} A_2 n(t) (3 D_2 + 2 R_2) dt$	$+\frac{4}{9} A_2 n(t) R_2 dt$
$dn_i(t=0)$	$-\frac{2}{9} A_2 n(0) (3 D_2 + 2 R_2) dt$	$+\frac{4}{9} A_2 n(0) R_2 dt$

∝) Etude de la bande B_1

Direction	[111] ou [$\bar{1}$11]	[11$\bar{1}$] ou [1$\bar{1}$1]
$\vec{E}_a \parallel [011]$ $\cos^2 \varphi_i$	1/3	1
$(\frac{dk_{\parallel}}{dt})_t$	$-\frac{3A_2}{8n(0)} \cdot \frac{1}{3} n(t) \cdot \frac{2}{9}(3D_2 + 2R_2)$	$+\frac{3A_2}{8n(0)} \frac{4}{9} n(t) R_2$
$(\frac{dk_{\parallel}}{dt})_{t=0}$	$-\frac{A_2}{18}(3D_2 - 4R_2)$	Equation [15] pour t = 0

Direction	[111] ou [$\bar{1}$11]	[1$\bar{1}$1] ou [1$\bar{1}\bar{1}$]
$E_a \perp [011]$ $\cos^2 \varphi_i$	1	1/3
$(\frac{dk_{\perp}}{dt})_t$	$-\frac{3A_2}{8n(0)} \cdot \frac{2}{9} n(t) (3D_2 + 2R_2)$	$+\frac{3A_2}{8n(0)} \frac{1}{3} \frac{4}{9} R_2 n(t)$
$(\frac{dk_{\perp}}{dt})_{t=0}$	$-\frac{A_2}{18}(9D_2 - 4R_2)$	Equation [16] pour t = 0

β) Etude de la bande B_2

Direction	$[11\bar{1}]$ ou $[\bar{1}11]$	$[1\bar{1}1]$ ou $[11\bar{1}]$
$\vec{E}_a \parallel [011]$ $\cos^2 \varphi_i$	2/3	0
$(\frac{dk_{\parallel}}{dt})_t$	$-\frac{3A_2}{4n(0)} \frac{2}{3} \frac{2}{9} (3D_2+2R_2)n(t)$	0
$(\frac{dk_{\parallel}}{dt})_{t=0}$	$-\frac{4A_2}{18} (3D_2 - 2R_2)$	Equation [17] pour t = 0

Direction	$[11\bar{1}]$ ou $[\bar{1}11]$	$[1\bar{1}1]$ ou $[11\bar{1}]$
$\vec{E}_a \perp [011]$ $\cos^2 \varphi_i$	0	2/3
$(\frac{dk_{\perp}}{dt})_t$	0	$+\frac{3A_2}{4n(0)} \frac{2}{3} \frac{4}{9} n(t) R_2$
$(\frac{dk_{\perp}}{dt})_{t=0}$	$-\frac{8}{18} A_2 R_2$	Equation [18] pour t = 0

Annexe 3

Effet Stark : calcul du coefficient K

Il suffit de calculer l'élément de matrice :

$$\langle \psi_{\Gamma_{5x}} | \mathcal{H}_p | \psi_{\Gamma_{5y}} \rangle = e E_0 K$$

où : $\psi_{\Gamma_{5x}} = (1 - D^2)^{1/2} \left(\frac{\gamma^5}{\pi}\right)^{1/2} x\ e^{-\gamma r} - D \left(\frac{2\delta^7}{3\pi}\right)^{1/2} y z\ e^{-\delta r}$

Posons $A = (1 - D^2)^{1/2} \left(\frac{\gamma^5}{\pi}\right)^{1/2}$

et $B = D \left(\frac{2\delta^7}{3\pi}\right)^{1/2}$

$$\psi_{\Gamma_{5x}} = A\ x\ e^{-\gamma r} + B\ y\ z\ e^{-\delta r}$$

De même, nous avons :

$$\psi_{\Gamma_{5y}} = A\ y\ e^{-\gamma r} + B\ x\ z\ e^{-\delta r}$$

Le hamiltonien de perturbation $\mathcal{H}_p$ est défini par :

$$\mathcal{H}_p = - e E_0 z$$

Il faut donc calculer

$$\langle A\ x\ e^{-\gamma r} + B\ y\ z\ e^{-\delta r} \mid - e E_0 z \mid A\ y\ e^{-\gamma r} + B\ x\ z\ e^{-\delta r} \rangle$$

$$x = r \sin\theta \cos\varphi$$
$$y = r \sin\theta \sin\varphi$$
$$z = r \cos\theta$$

Premier terme : K 1

$$K1 = - e E_0 A^2 \iiint r^3 \sin^2\theta \sin\varphi \cos\varphi \cos\theta\ e^{-2\gamma r}\ r^2 \sin\theta\, dr\, d\theta$$

$$= - e E_0 A^2 \int_0^\infty r^5 e^{-2\gamma r}\, dr \int_0^\pi \sin^3\theta \cos\theta\, d\theta \underbrace{\int_0^{2\pi} \sin\varphi \cos\varphi}_{= 0}$$

$$K1 = 0$$

Second terme : K 2

$$K2 = -e E_0 B^2 \int_0^{\infty} r^7 e^{-2\delta r} dr \int_0^{\pi} \sin^4 \theta \cos^3 \theta \, d\theta \int_0^{2\pi} \sin\varphi \cos\varphi \, d\varphi$$

$$K2 = 0$$

Troisième terme : K 3

$$K3 = -A B e E_0 \iiint (x^2 + y^2) z^2 e^{-(\gamma + \delta) r} r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi$$

$$K3 = -A B e E_0 \iiint r^4 \sin^2\theta \cos^2\theta \, e^{-(\gamma+\delta)r} r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi$$

$$K3 = -A B e E_0 \int_0^{\infty} r^6 e^{-(\gamma+\delta)r} dr \int_0^{\pi} \sin^3\theta \cos^2\theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$K3 = -2\pi A B e E_0 \int_0^{\infty} r^6 e^{-(\gamma+\delta)r} dr \int_0^{\pi} \sin^3\theta \cos^2\theta \, d\theta$$

$$K3 = -2 A B e E_0 \times 16 \times 45 (\gamma + \delta)^{-7} \int_0^{\pi} \sin^3\theta \cos^2\theta \, d\theta$$

si l'on pose $\cos\theta = u$

$$-\sin\theta \, d\theta = du$$

$$\int_0^{\pi} \sin^3\theta \cos^2\theta \, d\theta = \int_0^{\pi} (1 - \cos^2\theta) \cos^2\theta \sin\theta \, d\theta$$

$$= -\int_1^{-1} (1 - u^2) u^2 \, du = \int_{-1}^{+1} (u^2 - u^4) \, du = \left[\frac{u^3}{3} - \frac{u^5}{5} \right]_{-1}^{+1} = \frac{4}{15}$$

$$K3 = -2\pi A B e E_0 \times 16 \times 45 \times \frac{4}{15} (\gamma + \delta)^{-7}$$

$$K3 = -2 D (1 - D^2)^{1/2} \gamma^{5/2} \delta^{7/2} \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} e E_0 \times 192 \times (\gamma + \delta)^{-7}$$

d'où

$$K = -2 D (1 - D^2)^{1/2} \gamma^{5/2} \delta^{7/2} \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} (192) (\gamma + \delta)^{-7}$$

Annexe 4

Calcul des niveaux d'énergie du centre F

Les calculs sont effectués dans le système d'unités de Hartree, c'est-à-dire :

- l'unité de masse est la masse de l'électron
- l'unité de longueur est le premier rayon de Bohr = 0,592 Å
- l'unité d'énergie est 2 Rydbergs = 27,2 eV
- l'unité d'action est $\hbar$

Envisageons un système d'axes OXYZ selon les axes quaternaires du cristal dans lequel l'origine est placée au centre de la lacune. Le vecteur $\vec{r}$ désigne la position de l'électron du centre F et le vecteur $\vec{r_i}$ celle de l'ion i. Nous avons :

$$\vec{r} \quad \begin{cases} x = r \sin\theta \cos\varphi \\ y = r \sin\theta \sin\varphi \\ z = l \cos\theta \end{cases} \qquad \vec{r_i} \quad \begin{cases} x_i = r_i \sin\theta_i \cos\varphi_i \\ y_i = r_i \sin\theta_i \sin\varphi_i \\ z_i = r_i \cos\theta_i \end{cases}$$

Le potentiel s'écrit :

$$V_L(\vec{r}) = - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{q_i}{|\vec{r} - \vec{r_i}|}$$ où q_i est la charge de l'ion i.

On développe $V_L(\vec{r})$ en une somme de termes :

$$V_L(\vec{r}) = \sum_{l,m} V_{l,m}(r)\, Q_{l,m}(\Gamma_l, \theta, \varphi)$$

Calcul des $V_{l,m}(r)$

$$V_L(\vec{r}) \cdot Q_{l,m}(\Gamma_l, \theta, \varphi) = \sum_{l',m'} V_{l',m'}(r)\, Q_{l'm'}(\Gamma_l, \theta, \varphi)$$

$$Q_{l,m}(\quad_l, 0, \quad)$$

En intégrant les deux membres de cette équation sur θ et φ, on exprime $V_{l,\,m}(r)$ puisque les fonctions $Q_{l,\,m}(\Gamma_l, \theta, \varphi)$, sont des combinaisons linéaires d'harmoniques sphériques.

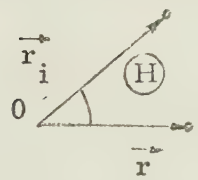
$$V_{l,\,m}(r) = \int_{\theta,\varphi} V_L(\vec{r})\; Q_{l,\,m}(\Gamma_l, \theta, \varphi)\, \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$$

$$V_{l,\,m}(r) = -\int_{\theta,\varphi} \sum_{i=1} \frac{q_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i|}\; Q_{l,\,m}(\Gamma_l, \theta, \varphi)\, \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$$

Or, nous avons :

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} = \begin{cases} \dfrac{1}{r} \displaystyle\sum_{n=0}^{\infty} h^n P_n(\cos \textcircled{H}) & h = \dfrac{r_i}{r} \quad r_i \quad r \\ \dfrac{1}{r_i} \displaystyle\sum_{n=0}^{\infty} h'^n P_n(\cos \textcircled{H}) & h' = \dfrac{r}{r_i} \quad r \quad r_i \end{cases}$$

$\textcircled{H}$ étant l'angle entre $\vec{r}$ et $\vec{r}_i$ et $P_n(\cos \textcircled{H})$ est le polynôme de Legendre d'ordre n



ion i

électron du centre F

$$V_L(\vec{r}) = -\left[\sum_{i=1}^{p} \frac{q_i}{r} \sum_{n=0}^{\infty} h^n P_n(\cos \textcircled{H}) + \sum_{i=p+1}^{\infty} \frac{q_i}{r_i} \sum_{n=0}^{\infty} h^n P_n(\cos \textcircled{H} \right.$$

avec $r_p \leqslant r \leqslant r_{p+1}$

Si on pose :

$$V^i_{l,m}(r) = -\int_{\theta,\varphi} \frac{q_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i|}\; Q_{l,\,m}(\Gamma_l, \theta, \varphi)\, \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$$

$$\boxed{V_{l\,,\,m}(r) = \sum_{i=1}^{\infty} V^i_{l,\,m}(r)}$$

Les fonctions d'essai que nous avons choisies sont (Chapitre VII p 98) :

$$|s\rangle = \sqrt{\frac{\alpha^3}{7\pi}}\,(1+\alpha r)\,e^{-\alpha r}$$

$$|p\rangle = \sqrt{\frac{\beta^5}{\pi}}\,r\cos\theta\,e^{-\beta r}$$

Dans ce cas, la partie sphérique du potentiel qui subsiste se met sous la forme :

$$V_L(\vec{r}) = V_{0,0}(r)\quad Q_{0,0}(\Gamma_1, \theta, \varphi)$$

où $Q_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ et $V_{0,0}(r)$ peut se calculer d'après les expressions écrites ci-dessus.

On trouve :

$$V_{0,0}(r) = -\sqrt{4\pi}\left[\delta_{0,0} + \sum_{i=1}^{p} q_i\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_i}\right)\right]$$

où $\delta_{0,0} = \sum_{i=1} \frac{q_i}{r_i}$ avec $r_p \leqslant r \leqslant r_p + 1$

($\delta_{0,0}$ représente le potentiel du Madelung pour le site considéré, c'est-à-dire, le site chlore).

Calcul des niveaux d'énergie

Les niveaux d'énergie d'écrivent :

$$E = \frac{\langle\Psi_F(\vec{r})|\,\mathcal{H}\,|\Psi_F(\vec{r})\rangle}{\langle\Psi_F(\vec{r})\,|\,\Psi_F(\vec{r})\rangle}$$

dans lequel $\mathcal{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_L(\vec{r})$

pour le niveau fondamental $|\Psi_F(\vec{r})\rangle = |s\rangle$ et pour le premier niveau excité $|\Psi_F(\vec{r})\rangle = |p\rangle$

On trouve ainsi l'énergie du niveau fondamental

$$E_f = \frac{3}{14}\alpha^2 - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{q_i}{r_i} + \frac{1}{7}\sum_{i=1}^{\infty} \frac{q_i}{r_i}\left(\alpha^3 r_i^3 + 5\alpha^2 r_i^2 + \frac{19}{2}\alpha r_i + 7\right) e^{-2\alpha r_i}$$

et celle du niveau excité :

$$E_e = \frac{1}{2}\beta^2 - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{q_i}{r_i} + \frac{1}{3}\sum_{i=1}^{\infty} \frac{q_i}{r_i}\left(\beta^3 r_i^3 + 3\beta^2 r_i^2 + \frac{9}{2}\beta r_i + 3\right) e^{-2\beta r_i}$$

Ces deux espressions contiennent les paramètres variationnels α et β que l'on fait varier pour obtenir les minima d'énergie.

Annexe 5

Fonctions d'onde utilisées dans le calcul des niveaux d'énergie des centres F

Les fonctions d'onde ont été définies pages 99 et 100 et nous reportons ici la valeur des coefficients variationnels.

1°/ Centre F pur

Fonction méthode	Harmoniques sphériques utilisées	Nombre d'orbitales de Slater	Valeur des coefficients w_i	Valeur des coefficients k_i
s : réseau rigide ponctuel	$Y^\circ_\circ$	4	$w_1 = 0,290$ $w_2 = 0,512$ $w_3 = -0,071$ $w_4 = 0,309$	$k_1 = 0,5$ $k_2 = 0,5$ $k_3 = 1,0$ $k_4 = 1,3$
Niveau d'énergie : E = - 5,986 eV				

p : réseau rigide ponctuel	Y°_1	4	$w_1 = -0,331$ $w_2 = 0,272$ $w_3 = 2,218$ $w_4 = -1,123$	$k_1 = 0,5$ $k_2 = 0,4$ $k_3 = 1,0$ $k_4 = 1,3$
Niveau d'énergie = E = - 3,878 eV				

Fonction méthode	Harmoniques sphériques utilisées	Nombre d'orbitales de Slater	Valeur des coefficients w_i	Valeur des coefficients k_i
s : avec correction de dimension des ions $\alpha(Cl^-)=0,53$ $\alpha(Sr^{++})=0,53$	Y_0^0	4	$w_1 = 0,240$ $w_2 = 0,616$ $w_3 = 0,601$ $w_4 = -0,542$	$k_1 = 0,5$ $k_2 = 0,5$ $k_3 = 0,5$ $k_4 = 0,5$
Niveau d'énergie : E = - 6,228 eV				
p : avec correction de dimension des ions $\alpha(Cl^-)=0,53$ $\alpha(Sr^{++})=0,53$	Y_1^0	4	$w_1 = 0,373$ $w_2 = 2,578$ $w_3 = -3,463$ $w_4 = 1,452$	$k_1 = 0,4$ $k_2 = 0,4$ $k_3 = 0,4$ $k_4 = 0,4$
Niveau d'énergie : E - 3,729 eV				
p : avec correction de dimension des ions $\alpha(Cl^-)=0,53$ $\alpha(Sr^{++})=0,53$	Y_1^0	4	$w_1 = 0,943$ $w_2 = 0,117$ $w_3 = -1,043$ $w_4 = 1,258$	$k_1 = 0,4$ $k_2 = 0,4$ $k_3 = 1,0$ $k_4 = 1,3$
Niveau d'énergie : E = - 2,257 eV				
s : avec correction de dimension des ions $\alpha(Cl^-)=0,53$ $\alpha(Sr^{++})=0,80$	Y_0^0	4	$w_1 = 0,387$ $w_2 = 0,328$ $w_3 = -0,181$ $w_4 = 0,508$	$k_1 = 0,5$ $k_2 = 0,5$ $k_3 = 1,0$ $k_4 = 1,3$
Niveaux d'énergie : E = - 5,456 eV				

Fonction méthode	Harmoniques sphériques utilisées	Nombre d'orbitales de Slater	Valeur des coefficients w_i	Valeur des coefficients k_i
s + f : réseau rigide ponctuel	Y_0^0	4	$w_1 = 0,034$ $w_2 = 0,750$ $w_3 = 0,050$ $w_4 = -0,010$	$k_1 = 0,5$ $k_2 = 0,5$ $k_3 = 1,0$ $k_4 = 1,3$
	$Y_3^{-2} - Y_3^2$	2	$w'_1 = -0,052$ $w'_2 = 0,603$	$k'_1 = 0,4$ $k'_2 = 1,0$
Niveau d'énergie : E = -8,629 eV				

p + d : réseau rigide ponctuel	Y_1^0	4	$w_1 = -1,015$ $w_2 = 0,400$ $w_3 = 3,486$ $w_4 = -2,073$	$k_1 = 0,4$ $k_2 = 0,4$ $k_3 = 1,0$ $k_4 = 1,3$
	$Y_2^{-2} - Y_2^2$	2	$w'_1 = 0,269$ $w'_2 = 0,409$	$k'_1 = 0,4$ $k'_2 = 1,0$
Niveau d'énergie : E = - 5,906 eV				

s + f : avec correction de dimension des ions $\alpha(Cl^-) = 0,53$ $\alpha(Sr^{++}) = 0,80$	Y_0^0	4	$w_1 = 0,651$ $w_2 = -1,321$ $w_3 = 0,885$ $w_4 = 0,306$	$k_1 = 0,5$ $k_2 = 0,5$ $k_3 = 1,0$ $k_4 = 1,3$
	$Y_3^{-2} - Y_3^2$	2	$w'_1 = -0,207$ $w'_2 = -0,391$	$k'_1 = 0,4$ $k'_2 = 1,0$
Niveau d'énergie : E = - 5,752 eV				

Fonction méthode	Harmoniques sphériques utilisées	Nombre d'orbitales de Slater	Valeur des coefficients w_i	Valeur des coefficients k_i
p + d : avec correction de dimension des ions $\alpha(Cl^-)=0,53$ $\alpha(Sr^{++})=0,80$	Y_1°	4	$w_1 = 0,836$ $w_2 = -0,077$ $w_3 = -0,911$ $w_4 = 1,156$	$k_1 = 0,4$ $k_2 = 0,4$ $k_3 = 1,0$ $k_4 = 1,3$
	$Y_2^{-2} - Y_2^2$	2	$w'_1 = 0,044$ $w'_2 = 0,248$	$k'_1 = 0,4$ $k'_2 = 1,0$
Niveau d'énergie : E = -3,013 eV				

2° / Le centre F^* perturbé

Nous reportons les fonctions décrivant le centre F^* perturbé lorsque le réseau n'a pas subi de distortion.

s + px + py + pz état fondamental	$Y_\circ^\circ$	2	$w_1 = 0,289$ $w_2 = 0,732$	$k_1 = 0,5$ $k_2 = 0,5$
	$Y_1^{-1} - Y_1^1$	2	$w_1 = 0,071$ $w_2 = -0,005$	$k_1 = 0,4$ $k_2 = 0,4$
	Y_1°	2	$w_1 = 0,071$ $w_2 = -0,005$	$k_1 = 0,4$ $k_2 = 0,4$
	$Y_1^{-1} + Y_1^1$	2	$w_1 = 0,071$ $w_2 = -0,005$	$k_1 = 0,4$ $k_2 = 0,4$
Niveau d'énergie : E = -7,509 eV				

Fonction méthode	Harmoniques sphériques utilisées	Nombre d'orbitales de Slater	Valeur des coefficient w_i	Valeur des coefficients k_i
s + px + py + pz état excité singulet	Y_0^0	2	$w_1 = -0,080$ $w_2 = -0,040$	$k_1 = 0,5$ $k_2 = 0,5$
	$Y_1^{-1} - Y_1^1$	2	$w_1 = 0,723$ $w_2 = -0,169$	$k_1 = 0,4$ $k_2 = 0,4$
	Y_1^0	2	$w_1 = 0,723$ $w_2 = -0,169$	$k_1 = 0,4$ $k_2 = 0,4$
	$Y_1^{-1} + Y_1^1$	2	$w_1 = 0,723$ $w_2 = -0,169$	$k_1 = 0,4$ $k_2 = 0,4$
Niveau d'énergie : E = -5,216 eV				

s + px + py + pz état excité doublet	Y_0^0	2	$w_1 = 0$ $w_2 = 0$	$k_1 = 0,5$ $k_2 = 0,5$
	$Y^{-1} - Y_1^1$	2	$w_1 = -0,945$ $w_2 = 0,270$	$k_1 = 0,4$ $k_2 = 0,4$
	Y_1^0	2	$w_1 = 0$ $w_2 = 0$	$k_1 = 0,4$ $k_2 = 0,4$
	$Y_1^{-1} + Y_1^1$	2	$w_1 = 0,945$ $w_2 = -0,270$	$k_1 = 0,4$ $k_2 = 0,4$
Niveau d'énergie : E = -5,124 eV				

Références

1. Brauer et Muller - Z. anorg. chem. - 295, 218 (1958)
2. Barsis E. et Taylor A. - J. Chem. Phys. - 45, n°4, 1154 (1966)
3. Van Doorn C. Z. - Rev. Sc. Instr. 32, 755 (1961)
4. Den Hartog H.W., Mollema P. et Schaafsma A.
   Phys. Stat. Sol. (b) 55, 721-8 (1973)
5. Schulman J.H. et Compton W.D. - "Color centers in solids"
   Pergamon Press New-York (1962)
6. Hayes W. - "Crystals with the fluorite structure" -
   Ch. 4 - Clarendon Press (1974)
7. Call P.J., Hayes W., Stott J.P. et Hughes A.E.
   J. Phys. C. : Solid. St. Phys. 7, 2417-28 (1974)
8. Towsend P.D. - J. Phys. C. : Solid St. Phys., 6, 961-6 (1973)
9. Wasiela A., Duran J. et Merle d'Aubigné Y.
   C.R. Acad. Sc. B (France) 278, 1099 (1974)
10. Nouailhat A. - Thèse Lyon - (1971)
11. Delbecq C.J. , Smaller B. et Yuster P.H. - Phys. Rev. 111, 1235 (1958
12. Rzepka E., Lefrant S. et Taurel L. - J. Phys. C. (à paraître) 1975
13. Castner T.G. et Kanzig W. - J. Phys. Chem. Solids. - 3, 178 (1957)
14. Bill H., Suter H. et Lacroix R. Phys. Letters - 22, n°3, 241 (1966)
15. Catton R.C. et Symons M.C.R. - J. Chem. Soc. A 2155-8 (1968)
16. Hayes W., Lambourn R.F., Rangarajan G. et Ritchie I.M.
   J. Phys. C. : Solid St. Phys. 6, 27-35 (1973)
17. Marzke R.F. et Micher R.L. - Phys. Rev. 182, 453-8 (1969)

18. Hall J.L. et Schumacher R.T. - Phys. Rev. 127, 1892 (1962)

19. Jumeau D. - Solid St. Com. Vol 13, 611-13 (1973)

20. Lax M. - J. Chem. Phys. 20, 1752-60 (1952)

21. Urbach F. - Phys. Rev. 92, 1324 (1953)

22. Mitra S.S., Singh R.S. et Brada Y. - Phys. Rev. 182, 953-60 (1969)

23. Delbecq C.J., Smaller et Yuster - Phys. Rev. 104, 599 (1956)

24. Bessent R.G., Hayes W et Hodby J.W. - Proc. Roy. Soc. A 297, 376 (196

25. De Siebenthal J.M. et Bill H. Phys. Stat. Sol. 40, 409 (1970)

26. Tsal N.A. et Didyk R.I. - Phys. Stat. Sol. 40, 409 (1970)

27. Bill H. et Silsbee R.H. - Phys. Rev. B 10, n°7, 2697-709 (1974)

28. Jahn H.A. et Teller E. - Proc. Roy. Soc. A, 164, 117 (1938)

29. Kerkhoff F, Martieussen W. et Sander W - Z. Physik 173, 184 (1963)

30. Bessent R.G., Hayes W., Hodby J.W. et Smith P.H. -
Proc. Roy. Soc. A 309, 69.90 (1969)

31. Portis A.M. - Phys. Rev. 91, 1071 (1053)

32. Lüty F. - "Physics of Color Centers" éd. par B. Fowler
(Academic Press New-York, 1968) ch. 3

33. a) Ueta M. - J. Phys. Soc. Japan 7, 107 (1952)

b) Compton W.D. et Rabin H. - Solid. State Physics n° 16 -(1964) -

34. Rzepka E., Baltog I., Lefrant S., Yuste M. et Taurel L.
Phys. Stat. Sol. (b) 57, 383 (1973)

35. Badoz J., Billardon M., Boccara A.C. et Briat B.
Symposium of the Faraday Society n°3, 27 (1970)

36. Billardon M., Rivoal J.C. et Badoz J. - Rev. Phys. Appl. 4, 553 (1969)

37. Duran J., Billardon M., Ferré J. et Pauthier-Camier S
C.R. Acad. Sc. (France) 268 B, 1175 (1969)

38. a) Von Hippel A. - Z. Physik 101, 680 (1936)
b) Seitz F. - J. Chem. Phys. 6, 150 (1938)

39. Henry C.H., Schnatterly S.E. et Slichter C.P. - Phys. Rev. 137, A583 (196

40. Born M. et Oppenheimer J. R. - Ann. Physik 84, 457 (1927)

41. Huang K. et Rhys A. - Proc. Roy. Soc. (London) A 204, 406 (1950)

42. Gebhardt et Kühnert H. - Phys. Letters 11, 15 (1964)

43. Konitzer J.D. et Markham J.J. - Phys. Rev. 107, 685 (1957)

44. Linkoaho M., Rantavuori E., Korhonen U. Kurki-Suonio K. et Ruuskanen
Acta Cryst. A 28, 260 (1972)

45. Beaumont J.H., Harmer A.L. et Hayes W.
J. Phys. C. : Solid. State Phys. 5, 1475 (1972)

46. En collaboration avec Roger J.P.

47. Osborne et Stephens P.J. - J. Chem. Phys. 56, 609 (1972)

48. Romestrain R. et Margerie J. - Compt. Rend. 258, 2525 (1964)

49. a) Modine F.A. - Phys. Rev. B 7, 1574 (1973)
b) Modine F.A., Izen E.H. et Kemp J.C. - Phys. Letters A 34, 413 (1971
c) Lemoyne D. Duran J., Yuste M. et Billardon M.
J. Phys. C : Solid St Phys. Vol. 8 (1975)

50. Gourary B.S. et Adrian F.J. - Phys. Rev. 105, 1180 (1957)

51. Bartram R.H., Harmer A.L. et Hayes W.
J. Phys. C. : Solid. Physics Vol. 4 , 1665 (1971)

52. De Boer J.H. - Rec. Trav. Chim. - 56, 301 (1937)

53. a) Hutchinson C.A. - Phys. Rev. 75, 1769 (1949)
b) Feher G. - Phys. Rev. 105, 1122 (1957)

54. Born M. et Huang K. - "Dynamical theory of cristal lattices"-
Appendix VIII (Clarendon Press, Oxford, 1954)

55. Hartree D.H. - "The calculation of atomic structures" Ch. 10
(Wiley, New-York 1957)

56. Stoneham A.M. - "Theory of defects in Solids"
(Clarendon Press, Oxford, 1975)

57. Gourary B.S. et Adrian F.J. - Solid State Phys. 10, 127 (1960)
(voir aussi référence 50)

58. a) Cavenett B.C., Hayes W. et Hunter I.C. - Sol. St. Comm. 5, 653 (1967
b) Bennett H.S. et Lidiard A.B., Phys. Letters 18, 253 (1965)

59. Bartram R.H. Stoneham A.M. et Gash P - Phys. Rev. 176, n°3, 1014-24
(1968)

60. a) Phillips J.C. et Kleinman L. - Phys. Rev. 116, 287 (1959)
b) Gourary B.S. et Fein A.E. - J. Appl. Phys. Suppl. 33, 331 (1962)
c) Kübler J.K. et Friauf R.J. - Phys. Rev. 140, A 1742 (1965)

61. Cohen M.J. et Heine V. - Phys. Rev. 122, 1821 (1961)

62. Gash P. - Ph. D. Thesis, University of Connecticut (1970)

63. Harker A.H. - Thesis, University of Oxford (1974)

64. Harker A.H. - J. Phys. C.: Solid. State Phys. 6, 2993 (1973)

65. Harker A.H. - J. Phys. C.: Solid. State Phys. 6, 3349 (1973)

66. Clementi E. - I.B.M. J. Res. Develop. suppl. 9 (1965)

67. Carlson T.A., Lu C.C., Tucker T.C., Nestor C.W. et Malik F.B.
Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-4614-(19

68. Harker A.H. - J. Phys. C. : Solid State Phys. 7, 3224 (1974)

69. Bauer - Physikalisches Institut - Stuttgart -

70. Smith D.Y. - Phys. Rev. B 8, 3939 (1973)

71. a) Hood G.M. et Morrison J.A. - J. Appl. Phys. 38, 4796 (1967)
b) Pailloux M., Gervais A., Jacquet M et Bathier M.
C.R. Acad. Sc. Paris 274 B, 991 (1972)
c) voir également réf. 2.

72. Catlow C.R.A. - Communication privée -

73. Paulin L. - "The nature of the Chemical bond"
(Cornell University Press, 1948)

73. Paulin L. - "The nature of the Chemical bond"
(Cornell University Press, 1948)

74. Beaumont J.H., Harmer A.L. et Hayes W.
J. Phys. C. : Solid. State Phys. 5, 1475 (1972)

Liste des Publications

- Baltog I, Lefrant S., Houlier B., Yuste M., Chapelle J.P. et Taurel L.
C.R. Acad. Sc. Paris, t. 272, p. 767-69 (1971)

- Baltog I., Lefrant S., Houlier B., Yuste M., Chapelle J.P. et Taurel L.
Phys. Stat. Sol. (b) 48, 345 (1971)

- Lefrant S., Jumeau D. et Taurel L.
Phys. Stat. Sol. (b) 50, K 101 (1972)

- Jumeau D. et Lefrant S.
C. R. Acad. Sc. Paris, t. 275, p. 161-4 (1972)

- Taurel L., Lefrant S. et Billardon M.
C.R. Acad. Sc. Paris, t. 275, p. 191-3 (1972)

- Rzepka E., Baltog I, Lefrant S., Yuste M. et Taurel L.
Phys. Stat. Sol. (b) 57, 383 (1973)

- Billardon M., Duran J., Lefrant S. et Taurel L.
Phys. Stat. Sol. (b) 58, 673 (1973)

- Rzepka E., Mitroïca G., Lefrant S. et Taurel L.
Solid. St. Comm., Vol. 13, p. 1499-1501 (1973)

- Lefrant S, Chapelle J.P. et Rzepka E.
Journal de Physique, Colloque C9, suppl. au n° 11.12
Tome 34 (1973)

- Lefrant S., Jumeau D., Taurel L. et Billardon M.
Solid. St. Comm., Vol 15, p. 77-80 (1974)

- Lefrant S., Harker A.H. et Taurel L.
J. Phys. C. : Solid. St. Phys. (sous presse)